



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

Catalizadores bimetálicos basados en potasio para la eliminación de NOx y carbonilla procedentes de motores diesel.

Najlae Nejar




Tesis

Doctorales

[www.eltallerdigital.com](http://www.eltallerdigital.com)

UNIVERSIDAD de ALICANTE

# **Catalizadores bimetálicos basados en potasio para la eliminación de NO<sub>x</sub> y carbonilla procedentes de motores diesel**



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante de

**Dña. Najlae Nejar**

Director: Dra. María José Illán Gómez

Grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente  
Departamento de Química Inorgánica  
Universidad de Alicante  
Alicante, Julio 2007



María José Illán Gómez, profesora titular de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante,

CERTIFICA QUE:

Dña. Najlae Nejar, licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Alicante, bajo mi dirección, el trabajo titulado: **Catalizadores bimetálicos basados en potasio para la eliminación de NOx y carbonilla procedentes de motores diesel**, que constituye su Memoria (modalidad Compendio de Publicaciones) para aspirar al grado de Doctor por la Universidad de Alicante reuniendo, a mi juicio, las condiciones necesarias para ser presentada y defendida ante el tribunal correspondiente.

Y para que conste a los efectos oportunos, en cumplimiento de la legislación vigente, firmo el presente certificado en Alicante a 7 de Junio de 2007.

Fdo. María José Illán Gómez



*“Look deep into nature, and then you will understand everything better”*

Albert Einstein



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

*A mis Padres,  
a Najwa, Nada y Nawfal*





# Índice

Presentación	1
Introducción y objetivos	7
1. Contaminantes emitidos por motores diesel	9
2. Impacto ambiental y efectos sobre la salud de los contaminantes emitidos por motores diesel	12
3. Legislación para emisiones diesel	15
4. Estrategias de control de emisiones diesel	16
4.1. Estrategias de control de NOx	18
4.2. Estrategias de control de carbonilla	21
4.2.1. <i>Catalizadores de oxidación de contacto directo</i>	23
4.2.2. <i>Catalizadores de oxidación de contacto indirecto</i>	25
4.2.3. <i>Sistemas combinados</i>	28
5. Objetivos	29
6. Referencias	31
Resumen	35
1. Descripción de materiales y sistemas experimentales	37
1.1. Carbonilla modelo	37
1.2. Catalizadores	39
2. Resultados y discusión	42
2.1. Catalizadores intrínsecos	42
2.2. Catalizadores soportados	47
2.2.1. <i>Catalizadores soportados en alúmina</i>	47
2.2.2. <i>Catalizadores soportados en zeolita beta</i>	53
2.2.3. <i>Catalizadores bimetálicos frente a catalizadores de platino</i>	57
2.3. Estudio del efecto de las características de la carbonilla	61
3. Referencias	64
Conclusiones	67

Anexos	71
Anexos I	73
<i>“Bimetallic catalysts for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel engine exhaust: A preliminary study using intrinsic catalysts”.</i>	75
Catalysis Communications 6 (2005) 263-267.	
Anexos II	81
<i>“Potassium–copper and potassium–cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel engine exhaust”.</i>	83
Applied Catalysis B: Environmental 70 (2007) 261-268.	
Anexos III	91
<i>“Noble-free potassium-bimetallic catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from simulated diesel exhaust”.</i>	93
Catalysis Today 119 (2007) 262-266.	
Anexos IV	99
<i>“Performance of potassium-promoted catalysts for NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel exhaust”.</i>	101
Topics in Catalysis 42 (2007) 277-282.	
Anexos V	107
<i>“Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel exhaust: Oxidation behaviour of carbon materials used as model soot”.</i>	109
Applied Catalysis B: Environmental 75 (2007) 11-16.	

## *Presentación*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



La química medioambiental es la rama de la química dedicada al estudio de los problemas medioambientales y la conservación del medioambiente. Así, se ocupa de los procesos, reacciones e interacciones que tienen lugar en la atmósfera, en las masas de aguas continentales y marinas por el vertido de contaminantes antropogénicos y, también, estudia los tratamientos de dichos vertidos para reducir su impacto. En este sentido, la catálisis tiene un papel fundamental en el control de la calidad del agua y aire ya que permite aumentar la velocidad de las reacciones y la selectividad para la eliminación de componentes tóxicos. Como ejemplos se pueden citar los catalizadores de oxidación para el tratamiento del agua (especialmente importantes para países en desarrollo con escasez de agua potable), los procesos catalíticos que obtienen reactivos para la síntesis orgánica a partir de materia prima sostenible y residuos y los catalizadores para el tratamiento de los escapes de industrias y vehículos.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) considera seis contaminantes ‘clásicos’ del aire: monóxido de carbono (CO), plomo (Pb), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>), material particulado atmosférico (PM), dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) y ozono troposférico (O<sub>3</sub>). Todas estas sustancias nocivas afectan a la salud humana y al equilibrio de los ecosistemas. La quema de combustibles fósiles y biomasa representa la fuente más importante de SO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> (NO + NO<sub>2</sub>), PM, compuestos orgánicos volátiles (COVs) y de algunos metales pesados. Además, produce también dióxido de carbono, uno de los gases más activo en el proceso del calentamiento global.

Los efectos de la presencia de contaminantes en la calidad de aire se aprecia sobre todo en las grandes ciudades, donde las concentraciones alcanza niveles perjudiciales debido a la emisión por vehículos, industrias, sistemas de calefacción y, por la acción del viento, también por las procedentes de la generación de energía eléctrica, incineradores, plantas petroquímicas, refinerías etc.

El uso de catalizadores es una pieza clave en el control de la contaminación. Así, por ejemplo, el uso del catalizador de tres vías en los coches de gasolina consigue disminuir la emisión de HCs, CO y NO<sub>x</sub>. Sin embargo, en los coches con motor diesel el problema del control de las emisiones sigue sin solucionarse.

El exceso de oxígeno en la mezcla aire/combustible disminuye la actividad de los catalizadores para la reducción de NO<sub>x</sub>, y además, se genera un residuo carbonoso que, en la atmósfera, se mezcla con otras partículas para formar el material particulado atmosférico (PM). En los últimos informes de la OMS se concluye que el impacto del PM sobre la salud humana depende de su composición y de su tamaño. Las partículas finas son potencialmente más peligrosas, ya que llegan hasta los pulmones o incluso, las partículas de menos de un nanómetro, pueden entrar en la circulación sanguínea.

Una posibilidad para reducir las emisiones de partículas de los motores diesel es el uso de filtros o trampas regenerables capaces de retener hasta el 90% de las partículas. Esta tecnología ya se utiliza en la fabricación de algunos vehículos, y también, en muchas ciudades europeas y estadounidenses, para disminuir las emisiones del transporte público, de los vehículos para la recogida de residuos urbanos y del transporte escolar. Sin embargo, el control de los niveles de NO<sub>x</sub> emitidos por motores diesel sigue siendo un problema a resolver.

El objetivo del presente trabajo de Tesis es analizar la posibilidad de obtener catalizadores para la eliminación de NO<sub>x</sub> y carbonilla en la corriente de gases de vehículos diesel. Este objetivo se basa en que el carbón presenta propiedades reductoras y, en presencia del catalizador adecuado, se puede aumentar la selectividad para su consumo con NO<sub>x</sub>. Desde los años 90, en el grupo de investigación Materiales Carbonosos y Medioambiente (MCMA) del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Alicante, se ha llevado a cabo un intenso estudio de la catálisis de la reducción directa de NO<sub>x</sub> por materiales carbonosos (carbones activos, briquetas de carbón, carbonizados, etc.) y los resultados obtenidos se pueden utilizar como base para abordar el problema de la eliminación de NO<sub>x</sub> con carbonilla.

La Tesis se presenta por compendio de publicaciones y con la siguiente estructura: en primer lugar, una introducción en la que se describen las características de las emisiones diesel, su efecto sobre el medioambiente y la salud y las estrategias de control que revelan la necesidad de desarrollar un sistema catalítico como componente esencial en la tecnología de tratamiento de los gases de escape. En segundo lugar, se presenta un resumen del trabajo experimental que se describe con más detalle en las publicaciones incluidas en los anexos de la Tesis. En el primer punto del resumen, se presentan los

detalles de los materiales y los sistemas experimentales. Se comienza con la descripción de la carbonilla modelo empleada en este trabajo y se compara con una carbonilla diesel real y otra sintética de uso general. A continuación se detalla el método de preparación y la nomenclatura de las dos series de catalizadores y, finalmente, se describen los dos tipos de reacciones utilizadas y se presenta un esquema del sistema experimental donde se ha llevado a cabo la reacción. En el segundo punto del resumen, se discuten los resultados de actividad catalítica y caracterización de las dos series de catalizadores (intrínsecos y soportados). Así, se estudia el efecto del contenido en metal, del soporte, de la presencia de propeno (hidrocarburo modelo) en la mezcla de gases de reacción, del pretratamiento de los catalizadores y, para terminar, de las características de la carbonilla. Finalmente, se resumen las conclusiones más revelantes del trabajo y se presentan los anexos con las cinco publicaciones que se indican a continuación:

- N. Nejar, J.M. García Cortés, C. Salinas Martínez de Lecea, M.J. Illán Gómez. *“Bimetallic catalysts for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel engine exhaust: A preliminary study using intrinsic catalysts”*. Catalysis Communications, 6 (2005) 263-267.
- N. Nejar, M.J. Illán Gómez. *“Potassium–copper and potassium–cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel engine exhaust”*. Applied Catalysis B: Environmental, 70 (2007) 261-268.
- N. Nejar, M.J. Illán Gómez. *“Noble-free potassium-bimetallic catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from simulated diesel exhaust”*. Catalysis Today, 119 (2007) 262-266.
- N. Nejar, M.J. Illán Gómez. *“Performance of potassium-promoted catalysts for NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel exhaust”*. Topics in Catalysis 42 (2007) 277-282.



- N. Nejar, M. Makkee, M.J. Illán-Gómez. “*Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel exhaust: Oxidation behaviour of carbon materials used as model soot*”. Applied Catalysis B, Environmental 75 (2007) 11-16.

Los resultados de la Tesis han contribuido al desarrollo de los proyectos: “*Desarrollo de nuevos catalizadores con alta selectividad y estabilidad*” (PPQ2002-01025) y “*Diseño de catalizadores para aplicaciones en procesos de descontaminación ambiental y en química fina*” (CTQ2005-01358).



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## *Introducción y objetivos*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



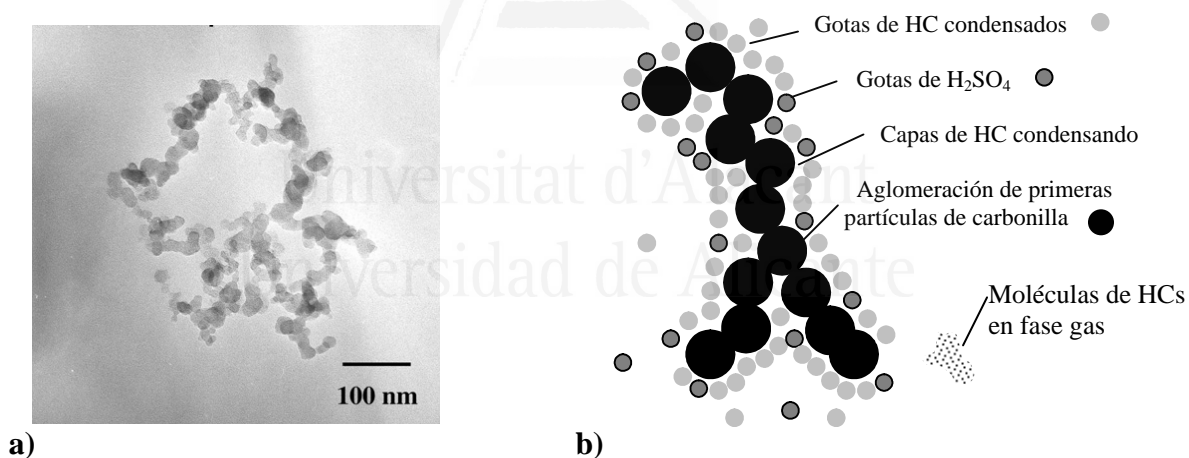
## **1. Contaminantes emitidos por motores diesel**

Desde que en 1893 Rudolf Diesel patentó el motor diesel, su uso se ha generalizado en todo el mundo. Su popularidad se debe a que presenta características atractivas que ha incrementado espectacularmente las ventas tales como: economía y baja especificidad del combustible, durabilidad, bajo mantenimiento y elevada eficiencia. El uso del motor diesel se extiende a varios campos, incluyendo fuentes de energía móviles para el transporte (automóviles, camiones, barcos), equipos de construcción y fuentes de energía estacionarias como las plantas generadoras de electricidad [1,2].

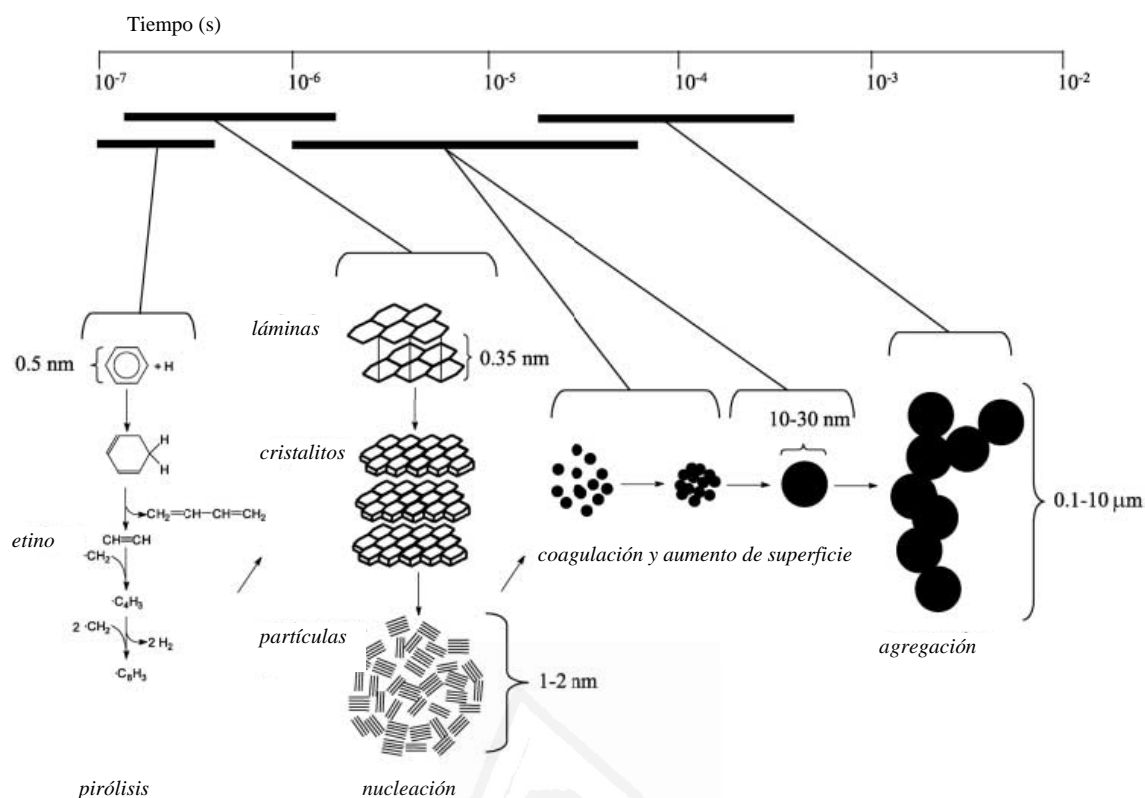
En los motores de gasolina la mezcla aire/combustible es estequiométrica, es decir, siempre contiene el oxígeno requerido para la combustión del carburante. En el motor diesel, en cambio, el oxígeno está siempre en exceso, y como consecuencia, los gases de escape contienen siempre un porcentaje de oxígeno entre (4 y 10 %). Al poner el motor en marcha, el combustible diesel se inyecta en el cilindro. El líquido vaporizado se mezcla con el aire comprimido, y se produce la ignición. La distribución del combustible (mezcla aire/combustible) no es uniforme, y se genera un residuo carbonoso cuya formación comienza en el centro de las gotas de combustible donde la relación aire/combustible es baja [3,4]. El residuo carbonoso emitido por motores diesel está constituido por material carbonoso (carbonilla), hidrocarburos adsorbidos, una baja fracción de nitratos sulfatados, metales, trazas de elementos y agua, entre otros compuestos. La fracción carbonosa está formada por entre un 50% y un 75% de carbón elemental, en función de las características del motor y del combustible y del régimen de conducción. La fracción orgánica soluble (SOF) está formada por hidrocarburos adsorbidos, combustible no quemado, aceite lubricante del motor y, en una proporción baja, de productos de pirólisis y de combustión parcial. Los hidrocarburos poliaromáticos generalmente constituyen menos de 1% del peso total. Los compuestos metálicos y otros componentes del combustible junto con el aceite lubricante del motor, se emiten en forma de cenizas y constituyen entre 1-5% del peso del residuo. Entre los elementos detectados se incluyen bario, calcio, cloro, cromo, cobre, hierro, plomo, magnesio, mercurio, níquel, fósforo, sodio, silicio, y zinc. En la Figura 1 se presenta la imagen obtenida mediante Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y un esquema representativo de la carbonilla y de las especies adsorbidas. Los hidrocarburos

adsorbidos, sulfatos y agua actúan como aglomerante originando un aumento del tamaño del residuo.

En la Figura 2 se muestra un esquema del proceso de formación de la carbonilla que sigue un mecanismo extremadamente complejo. Durante la pirólisis del combustible, se forman pequeñas moléculas insaturadas, constituidas, mayoritariamente por etino. El etileno polimeriza para formar el polietileno, a continuación, se cierra el anillo que, posteriormente, origina la estructura policíclica que constituye las láminas de grafito. Como se muestra en la Figura 2, estas láminas se ordenan para formar cristalitos, que finalmente se organizan creando las partículas turbostáticas, que van aumentando de tamaño por coagulación. Las moléculas de la fase gas se adicionan incrementando así la superficie de las partículas mediante el llenado del espacio existente entre las mismas. Cuando cesa el aumento de superficie de las partículas (partículas primarias de carbonilla) estas coagulan para formar cadenas de agregados de distinta longitud.



**Figura 1.** a) Micrografía TEM de partículas obtenidas a 2500 rpm y 70% de carga, b) Esquema representativo de carbonilla y las especies adsorbidas [5,6].



**Figura 2.** Esquema del mecanismo de formación de partículas de carbonilla [6].

Los gases de escape del motor diesel contienen además de carbonilla otros contaminantes gaseosos como: monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC), y óxidos de nitrógeno (NOx). El termino NOx se utiliza para representar la suma de los dos óxidos NO y NO<sub>2</sub>, debido al equilibrio químico que existe entre ellos. Al igual que la carbonilla, CO y HC son el resultado de la combustión incompleta. En contraste, los NOx se generan en condiciones de mezcla aire/combustible más estequiométrica, y a elevadas temperaturas [7]. El nitrógeno presente en la estructura molecular de los carburantes, no es el único responsable de la producción de los NOx. El NO que se forma a partir del nitrógeno estructural se denomina “NO estructural”, y su nivel en las emisiones depende de la concentración de nitrógeno en el combustible, concentración de oxígeno, temperatura de la llama y tiempo de reacción. Los óxidos de nitrógeno, también, se pueden generar por oxidación del nitrógeno presente en el aire que reacciona a temperaturas superiores a 1200°C con el oxígeno para formar el denominado “NO térmico”. Por otra parte, a partir del nitrógeno del aire y de los

radicales emitidos por los combustibles ricos en hidrocarburos, se producen compuestos cianurados que se transforman posteriormente a NO y este es el denominado “NO prompt” [8].

El nivel de emisiones típicas de los principales contaminantes de un motor diesel, la temperatura y el flujo del gas de escape se indican en la Tabla 1. Los valores más bajos de los contaminantes corresponden a los denominados motores diesel limpios mientras los valores altos son característicos de motores viejos [6,7].

**Tabla 1.** Composición de los gases de escape de vehículos diesel.

	CO (ppm)	HC (ppm)	SO <sub>2</sub> (ppm)	NO <sub>x</sub> (ppm)	PM (g/m <sup>3</sup> )	Temp. (°C)	Flujo (m <sup>3</sup> /h)
Turismo	150-1500	20-400	10-150	50-1400	0.01-0.1	100-362	40-50
Alto tonelaje	--	--	--	50-1600	0.05-0.25	100-450	15-125

## **2. Impacto ambiental y efectos sobre la salud de los contaminantes emitidos por motores diesel**

La quema de biomasa y de combustibles son los principales responsables del alto nivel de partículas de carbonilla presentes en la capa baja de la troposfera. En las áreas urbanas, las emisiones procedentes de motores diesel se convierten en la fuente antropogénica más importante de partículas.

La presencia de partículas en el aire tiene un impacto considerable sobre la salud. Los últimos informes de OMS destacan que el potencial impacto sobre la salud depende de la composición y del tamaño de las partículas. En concreto, las partículas con un diámetro de menos de 10 micrómetros, o PM<sub>10</sub>, pueden acceder a la parte superior del tracto respiratorio, mientras que las partículas de menos de 2,5 micrómetros de diámetro, también llamadas partículas finas o PM<sub>2,5</sub>, llegan hasta los pulmones, por lo que son potencialmente más peligrosas ya que debido a su mayor superficie, reaccionan más fácilmente con las células del pulmón. Las partículas aún más pequeñas, de menos de un nanómetro de diámetro pueden entrar incluso en la circulación sanguínea. Investigaciones recientes muestran que estas partículas finas se forman por enfriamiento de los gases de escape [9]. Finalmente, indicar que las partículas más

pequeñas de carbonilla, no solo penetran profundamente y permanece más tiempo en los pulmones que las partículas grandes sino que, además, por su mayor superficie, contienen un porcentaje más alto de material orgánico que puede tener a largo plazo efectos sobre la salud. La capa que cubre y une las partículas está compuesta por hidrocarburos de 14 hasta 35 átomos de carbono de cadena líneal y ramificada, hidrocarburos aromáticos y polinucleares (PAH), bencenos alquilados, nitro-PAHs, y una variedad de derivados de PAH polares y oxigenados. Algunos de estos compuestos son cancerígenos y mutágenos [11-14].

En cuanto a su origen, en áreas urbanas, la contaminación por PM<sub>10</sub> se distribuye de la siguiente forma: 30% de material que se desprende del pavimento de las vías públicas debido principalmente a la erosión del tráfico y suelos, otro 30% son partículas carbonosas procedentes, sobre todo, de motores, otro 30% de partículas de origen secundario (sulfato, nitrato y amonio), es decir, partículas que se forman a partir de la transformación de contaminantes gaseosos (y no por emisiones directas) generadas por el tráfico, la industria, y otras fuentes urbanas y finalmente, el 10% restante son partículas procedentes de fuentes diversas. En el caso de las partículas finas o PM<sub>2,5</sub>, la proporción aportada por el material del pavimento se reduce a entre un 15% y un 20%, mientras que la fracción carbonosa se incrementa hasta el 40% ó 50%. Cerca de un 30%, son partículas de sulfato, nitrato y amonio, y un 10% corresponde a sustancias que proceden de otras fuentes [10].

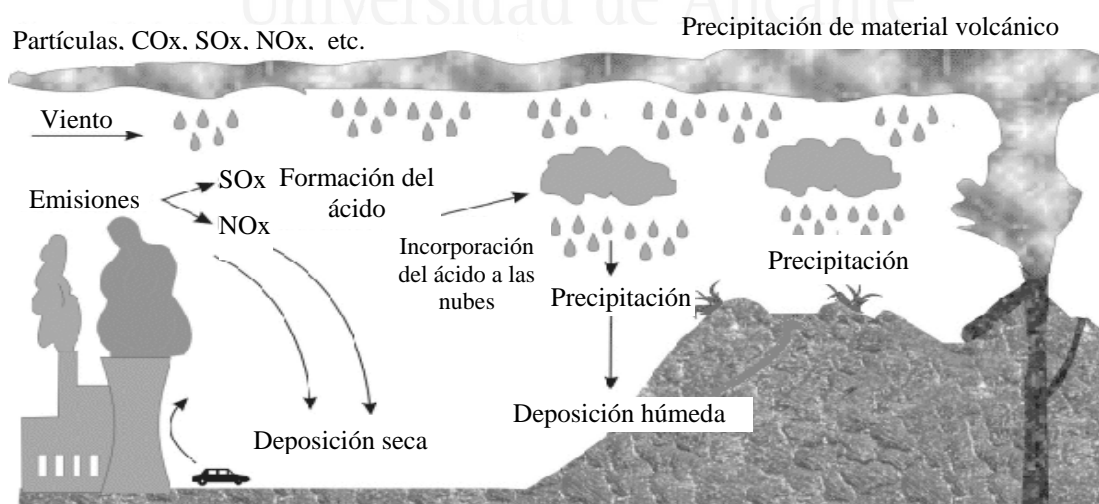
Además, de los efectos directos sobre la salud, las partículas de carbonilla están implicadas en el proceso de calentamiento global, de la tierra (efecto invernadero) al ser capaces de absorber radiación infrarroja y después emitirla. Así, las partículas de carbonilla emitidas tras la combustión quedan en suspensión en el aire e interaccionan con otros compuestos volátiles como, por ejemplo, los sulfatos para formar una mezcla que absorbe la luz solar y la irradia posteriormente calentando dos veces más el aire que lo que correspondería a las partículas de carbonilla puras. Por lo tanto, la carbonilla en su estado mixto contribuye significativamente al calentamiento de la tierra, incluso más que el metano y otros gases con efecto invernadero [8,15-16].

Los efectos medioambientales y sobre la salud de los NO<sub>x</sub> son bastante conocidos. La exposición prolongada a los NO<sub>x</sub> incrementa los problemas respiratorios sobre todo



en las personas asmáticas, desarrollando enfermedades respiratorias como bronquitis y neumonía [17].

En ciudades con tráfico intenso, los  $\text{NO}_x$  reaccionan con los hidrocarburos presentes en el aire para formar el denominado “smog fotoquímico” que afecta a ciudades grandes con altos niveles de contaminación atmosférica. Las condiciones climatológicas como un clima seco y soleado favorecen su formación. La descomposición fotolítica de  $\text{NO}_2$  inicia una serie de reacciones en cadena que generan ozono y otros compuestos que causan irritación en las mucosas y los ojos [18-22]. Además, en presencia de humedad, se forma el ácido nítrico que junto con el ácido sulfúrico, forman la precipitación ácida que tiene graves consecuencias sobre la vegetación y la constituyen [22,23]. La precipitación ácida es la responsable de la extinción de masas forestales y de los severos daños en la vegetación y en el ecosistema terrestre en general, debido a los cambios químicos que produce en los suelos. El ecosistema acuático también se ve afectado puesto que muchas especies de peces y anfibios no pueden subsistir en aguas con pH inferior a 5,5. Además, las especies de nitrógeno oxidadas, se incorporan a las partículas de aerosol, participando así, en la deposición seca que tiene las mismas consecuencias que la deposición húmeda (lluvia, nieve). En la Figura 3 se representa la formación de la precipitación ácida y la deposición seca.



**Figura 3.** Contaminación generada por  $\text{NO}_x$  y  $\text{SO}_x$ .

### 3. Legislación para emisiones diesel

El grado de desarrollo industrial ha tenido como consecuencia un aumento progresivo de la emisión de contaminantes a la atmósfera.

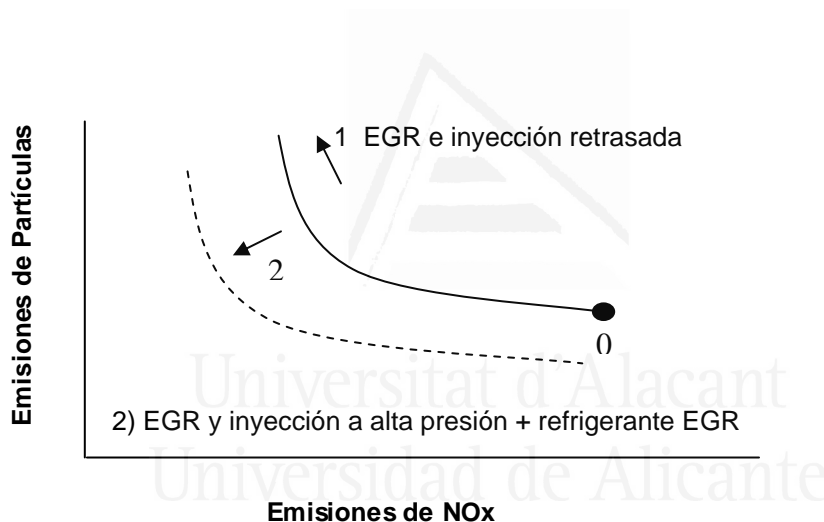
En 1970 se despertó un interés notable en la conservación del medio ambiente al ponerse en evidencia los graves efectos de ciertos contaminantes sobre el medio ambiente y la salud. Como consecuencia, se formularon las primeras regulaciones: Japón, en 1986, fue el primer país que impuso límites a las emisiones procedentes de motores diesel, seguidas por Estados Unidos (1987) y Europa (1992). La información actualizada sobre las emisiones estándar para todos los tipos de motores diesel está disponible en [23]. En la Tabla 2 se muestran los límites de emisión (expresados en g/km) para las emisiones de vehículos diesel establecidos en la Unión Europea (EU) para coches de pasajeros (8 plazas incluyendo el conductor). Desde 1992 (Euro 1) los límites han sido cada vez más estrictos y, a partir del año 2000 con el Euro 3 se establecieron límites individuales para los NO<sub>x</sub>. Los límites del Euro 4, que están en vigor desde enero de 2005, permiten para vehículos diesel nuevos una emisión máxima de 0.5 g de CO, 0.3 g de HCs, 0.25 g NO<sub>x</sub> y 0.025 g partículas de carbonilla por kilómetro. Así la Unión Europea se ha comprometido a reducir, en un periodo de 5 años, sus emisiones de HCs, NO<sub>x</sub> y partículas de carbonilla un 50% respecto al Euro 3. En 2009 los límites que entrarán en vigor para vehículos diesel (normativa Euro 5) serán más estrictos sobre todo para las partículas cuyos niveles descienden de 0.025 hasta 0.005 g/km.

**Tabla 2.** Límites de emisión en la UE para vehículos de pasajeros diesel (g/km)

Nivel	Fecha	CO	HC+NO <sub>x</sub>	NO <sub>x</sub>	PM
Euro 1	1992.07	2.72	0.97	-	0.14
Euro 2	1996.01	1.0	0.9	-	0.10
Euro 3	2000.01	0.64	0.56	0.50	0.05
Euro 4	2005.01	0.50	0.30	0.25	0.025
Euro 5	2009.09	0.50	0.25	0.20	0.005

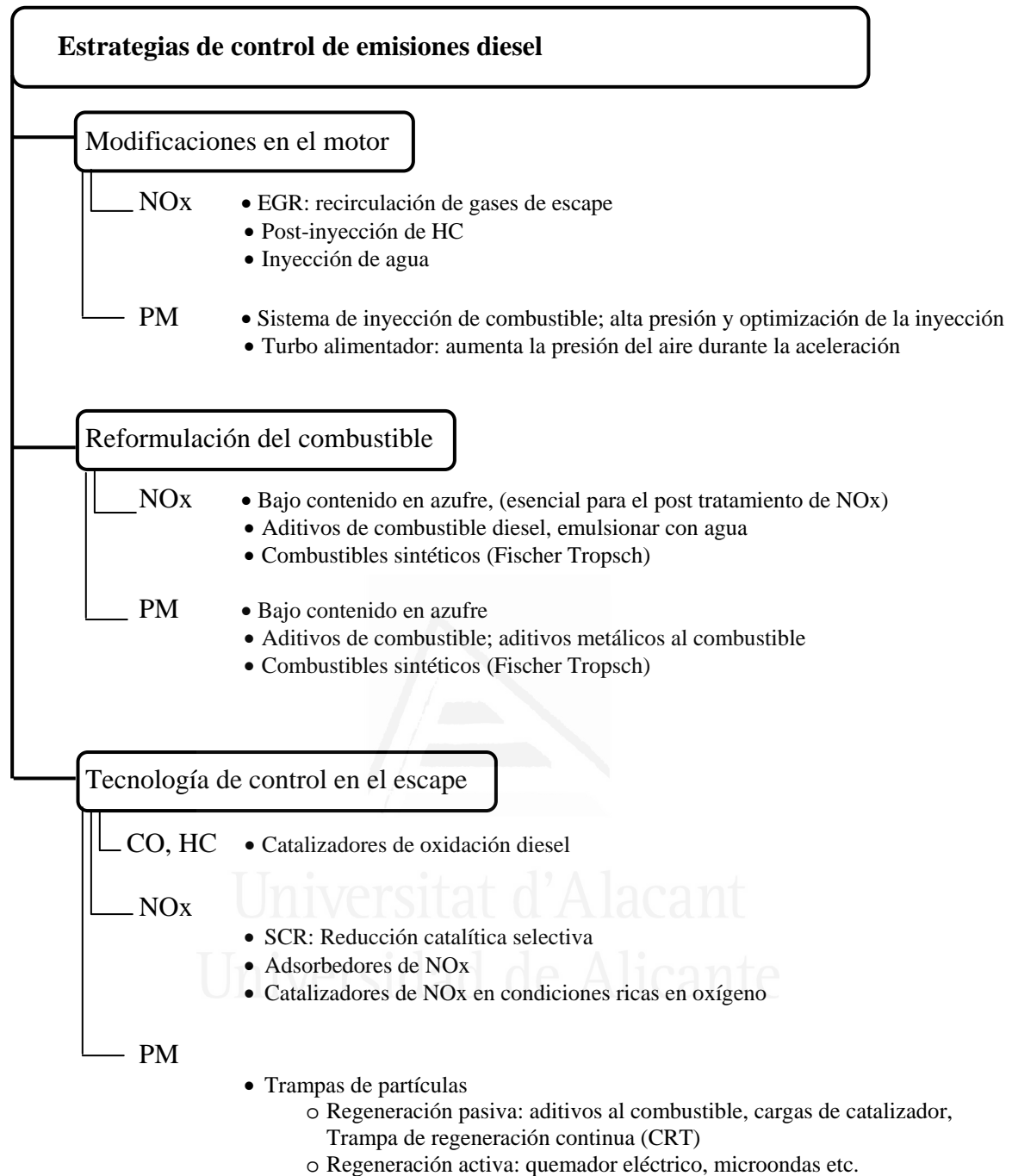
#### 4. Estrategias de control de emisiones diesel

La concentración de contaminantes en las emisiones diesel depende de variables del motor como diseño de la cámara de combustión, proporción aire/combustible, velocidad de mezcla aire/combustible y sincronización de la inyección del combustible y la presión. En los motores diesel las emisiones de partículas y NOx presentan, como se observa en la Figura 4, una correlación inversa, es decir, los esfuerzos para reducir un contaminante causan un incremento del otro. Por ejemplo, la técnica de Recirculación de Gases de Escape conocida como (EGR) y el retardo de inyección pueden reducir las emisiones de NOx, pero, al mismo tiempo aumenta la emisión de partículas (curva 1). Por otro lado, la inyección a alta presión y el refrigerador de EGR puede suprimir la emisión de partículas pero causan un aumento en las emisiones de NOx (curva 2).



**Figura 4.** Correlación inversa entre las emisiones de carbonilla y NOx en motores diesel [24]

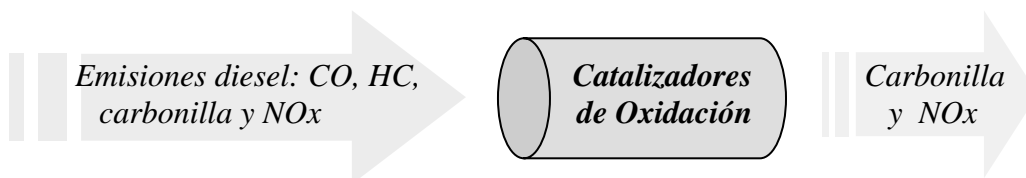
Las emisiones diesel pueden ser minimizadas mediante modificaciones en el sistema de operación del motor, reformulación del combustible, y sistemas de post-combustión. Estas estrategias se resumen en el esquema de la Figura 5. En este esquema, se observa el papel que juega la catálisis en el control de las emisiones a través de tecnologías de post-combustión. En este capítulo se van a describir los sistemas catalíticos que son elementos esenciales en el control post-combustión de emisiones de NOx y carbonilla.



**Figure 5.** Estrategias de control de NOx y carbonilla en diesel [25,26].

La reducción de emisiones diesel sigue la secuencia presentada en el Esquema 1. Las emisiones nocivas de CO y HC se eliminan por oxidación utilizando catalizadores de oxidación para escape de motores diesel donde el nivel de oxígeno varía entre 4-10%. La elevada eficiencia del combustible, que caracteriza los motores diesel, hace

que la temperatura de los gases de escape sea baja, especialmente conduciendo a baja velocidad. Además, el gas de escape contiene  $\text{SO}_2$  que envenena el catalizador. Afortunadamente, el nivel de azufre en el combustible en Europa se ha ido disminuyendo progresivamente, lo que ha sido clave para mantener la efectividad del catalizador.



**Esquema 1.** Secuencia de reducción de emisiones de escape diesel

Para los dos contaminantes restantes, carbonilla y  $\text{NO}_x$ , la solución está en fase de desarrollo. A continuación, se van a describir las principales estrategias de control propuestas para estos dos contaminantes.

#### **4.1 Estrategias de control de $\text{NO}_x$**

La concentración de  $\text{NO}_x$  puede ser disminuida a través de la recirculación del gas de escape (EGR), inyección de agua, y post inyección de HC. EGR es un proceso en el que se reciclan los gases de escape con el objetivo de diluir el sistema de admisión. Al introducir parte de los gases de escape en la admisión, la temperatura del proceso de combustión se reduce y, consecuentemente, la cantidad de  $\text{NO}_x$ . Desafortunadamente, esta tecnología disminuye la eficiencia de la combustión aumentando así la emisión de partículas. Además, el ácido sulfúrico presente en los gases de escape desgasta el motor. La técnica de inyección de agua se usa para reducir la temperatura del aire con el fin de disminuir la cantidad de  $\text{NO}_x$ . Al igual que el dispositivo EGR, la inyección de agua puede aumentar el desgaste del motor y causar su corrosión [7,25-27].

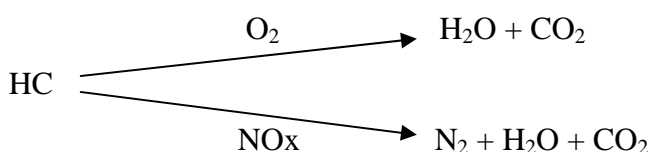
Para cumplir con los niveles exigidos por la legislación para los  $\text{NO}_x$  se requiere, además de los ajustes del motor, el uso de tecnología de post-tratamiento. Las condiciones del post-tratamiento de los  $\text{NO}_x$  en diesel son diferentes a las de control de los  $\text{NO}_x$  en gasolina, puesto que, el diesel opera con una cantidad de aire más alta que la requerida para el proceso de combustión. Por lo tanto, para la reducción de los  $\text{NO}_x$  en motores diesel no se puede utilizar un catalizador de tres vías que opera en una mezcla

aire-combustible estequiométrica. Los catalizadores de post-tratamiento en motores diesel tienen que ser capaces de reducir los NO<sub>x</sub> a nitrógeno en un medio rico en oxígeno.

A pesar de que los NO<sub>x</sub> son termodinámicamente inestables ( $\Delta H_f = +90\text{kJ/mol}$ ), en las condiciones oxidantes del escape diesel la descomposición catalítica a O<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> no está favorecida. La mayor afinidad de la superficie del catalizador metálico hacia el oxígeno causa el envenenamiento de la superficie del metal inhibiendo la adsorción de NO. Para eliminar el oxígeno de la superficie, se reduce el catalizador periódicamente. Por ello, la descomposición de los NO<sub>x</sub> en condiciones oxidantes requiere una cantidad elevada de reductor. La adición de zeolitas [9,28] o un compuesto capaz de almacenar oxígeno [9,29] en la formulación del catalizador mejora el proceso de descomposición.

Las dos opciones para la reducción de los NO<sub>x</sub> de motores diesel son la reducción catalítica selectiva (SCR) con HC, NH<sub>3</sub> o disolución de urea y la reducción de los NO<sub>x</sub> almacenados (NSR). La tecnología SCR tiene la desventaja de que el catalizador es sensible al envenenamiento por el azufre presente en el escape. Los sistemas SCR que emplean NH<sub>3</sub> y urea presentan una alta eficiencia para la reducción de NO<sub>x</sub>, pero han sido desarrollados sobre todo para camiones de carga pesada y autobuses. Esta tecnología requiere un sistema capaz de suministrar NH<sub>3</sub> y urea continuamente. Además, la potencia variable requerida por los vehículos, dificulta la dosificación precisa del reductor y se requiere el uso de un catalizador de oxidación en el escape para evitar que la urea no reaccionada sea emitida como amoníaco, que tiene impactos crónicos y agudos sobre la salud humana. El sistema HC-SCR es menos costoso, pero muy complejo. Además, los catalizadores desarrollados presentan, generalmente, una baja estabilidad hidrotérmica [9]. Entre los catalizadores utilizados para el control de HC-SCR de NO<sub>x</sub> se incluyen los que contienen platino [9,30,31], cobre [9,32], iridio [9,33] y recientemente están despertando un interés considerable el uso de catalizadores de plata [34,35]. En estos catalizadores el soporte tiene un papel muy importante. El uso de aluminas modificadas mejora la eficiencia del catalizador ya que, como en zeolitas, se retienen los hidrocarburos y así aumentan su concentración local [36,37]. La reactividad de HCs en la conversión de los NO<sub>x</sub> en condiciones oxidantes depende del tipo de HC, del catalizador y de la temperatura. La elevada entalpía de oxidación de HC (muy superior a la de reducción de los NO<sub>x</sub>) hace que exista una estrecha ventana de

temperatura donde se puede alcanzar una reducción significativa de NOx. A altas temperaturas, la oxidación de HC es la reacción dominante por lo que se desfavorece la reducción de los NOx (Esquema 2). La conversión máxima que se alcanza en esta ventana de temperatura aumenta con la cantidad de HCs presentes pero castiga la economía del automóvil. Como ya se ha comentado, los catalizadores que en su formulación contienen zeolita, aumentan la reducción de los NOx gracias a su capacidad de almacenar HC.

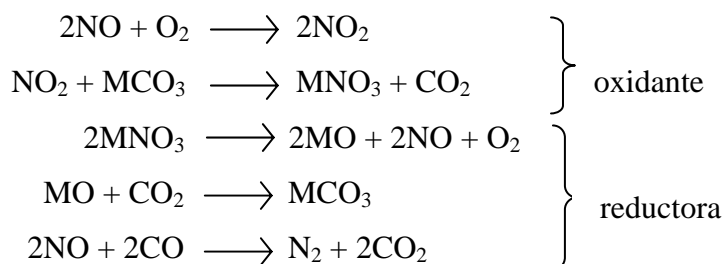


**Esquema 2:** Reacciones del HC en el proceso HC-SCR

Hay que destacar que además de nitrógeno, la mayoría de las reacciones de reducción de los NOx en condiciones oxidantes generan una cantidad significativa de N<sub>2</sub>O [38]. La proporción de N<sub>2</sub>O depende fundamentalmente del catalizador, de la concentración del reductor, de la temperatura y del flujo de los gases de escape.

Los catalizadores NSR operan con un mecanismo diferente que se muestra en el esquema 3. En condiciones ricas en oxígeno y, a bajas temperaturas, los NOx se almacenan como nitrato en el catalizador. Periódicamente, cuando el catalizador se satura, se cambia la composición del gas de escape para convertirla en reductora. En estas condiciones, los nitratos son inestables y se reducen a N<sub>2</sub>. Para la conversión de los NOx (mayoritariamente NO) a NO<sub>2</sub> se emplea un catalizador de platino [39], y para la retención de NO<sub>2</sub> (en forma de nitrato), se usan metales alcalinos o alcalinos térreos, siendo el bario uno de los más eficaces. En una segunda etapa, los NOx se reduce en condiciones reductoras en presencia de un catalizador que se selecciona según el reductor empleado. Para conseguir estas condiciones en motores diesel se suministra, por ejemplo, HC en el sistema de escape que crea temporalmente una atmósfera reductora en el adsorbedor y permite reducir los NOx almacenados a N<sub>2</sub> sobre un catalizador de rodio. Las principales desventajas del sistema son las temperaturas relativamente altas que requiere la trampa de NOx para su regeneración y la

sensibilidad al azufre [25-26,29,40] que implica la reformulación del combustible para bajar los niveles de éste.



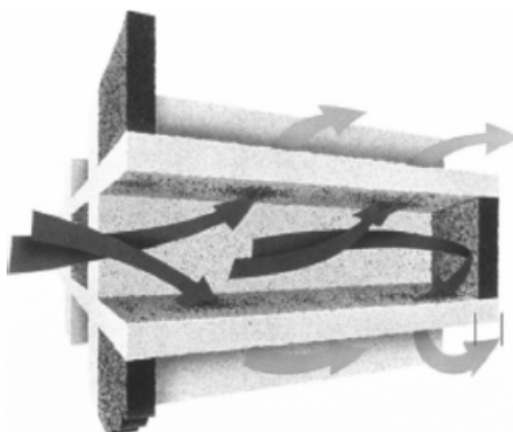
**Esquema 3:** Reacciones del proceso NSR

## 4.2 Estrategias de control de carbonilla

Al igual que se ha descrito para los NO<sub>x</sub>, los ajustes del motor, y la reformulación del combustible disminuyen eficazmente las emisiones de carbonilla. Por ejemplo, la supresión de la combustión del aceite lubricante permite una reducción de la emisión de partículas de carbonilla. Por otra parte, las mejoras del proceso de combustión mediante la optimización del diseño de la cámara de combustión, presión, sincronización e inyección del combustible, son factores que están siendo investigados por los diseñadores para cumplir los límites de emisión. Las características del combustible (la densidad, número de cetano, contenido en aromáticos, azufre, oxígeno, y la temperatura de ebullición) también afectan las emisiones de carbonilla [7,25,26].

Sin embargo, la reducción de la emisión de carbonilla que se alcanza mediante la modificación del motor y la reformulación del combustible no es suficiente para cumplir con los futuros límites. Como consecuencia, se requiere el uso de dispositivos de post-tratamiento. Un dispositivo como el catalizador de tres vías para motores de gasolina no es aplicable puesto que se requieren temperaturas próximas a 500°C para conseguir la combustión catalizada de la carbonilla que no se alcanzan en las condiciones diesel [41]. Al comienzo de los años ochenta, se pensaba que con el uso de filtros de monolitos permeables al flujo (Figura 6) se podría controlar las emisiones de partículas sin tener que hacer ajustes en el motor.





**Figura 6.** Filtro cerámico permeable al flujo para partículas.  
Las flechas presentan el flujo de gas que atraviesa las paredes.

La introducción de filtros permite reducir la cantidad de partículas diesel hasta 98% [42]. Sin embargo, la acumulación de las partículas en el filtro provoca caídas de presión y se requiere la regeneración (activa o pasiva) del filtro para eliminar las partículas de la carbonilla [43]. La regeneración activa dispone de un sistema de observación de la presión en el filtro que activa la regeneración del mismo. Para esta regeneración, se han descrito distintas alternativas como, por ejemplo, la post-inyección del combustible, la regeneración por calefacción en horno eléctrico o microondas [44-46]. En la regeneración pasiva, el sistema funciona sin modificación de las condiciones del escape del motor. Sin embargo, la reactividad de la carbonilla atrapada en condiciones de escape es muy baja y generalmente, se requiere una temperatura superior a los 500°C para conseguir la oxidación de la carbonilla. Desafortunadamente, el intervalo de la temperatura del escape no es suficiente para la oxidación de la carbonilla y por tanto se requiere un incremento adicional. Una estrategia general de regeneración basada en la oxidación no catalítica, consiste en cargar la trampa con la carbonilla y en presencia de oxígeno disponible en el gas de escape, aumentar la temperatura hasta que la carbonilla se inflama y, posteriormente, cesar el calentamiento. La temperatura requerida para completar la regeneración se mantiene gracias a la energía generada durante la reacción exotérmica de combustión de la carbonilla. Este mecanismo se denomina automantenimiento por propagación de llama [47]. Sin

embargo, en este tipo de regeneración es difícil el control de la temperatura y se puede dañar el filtro. La regeneración está afectada por variables como la temperatura, la concentración de oxígeno, la cantidad de la carbonilla depositada, y la velocidad del flujo de gas. Estas variables se tienen que mantener en unos límites para garantizar la autoregeneración. Además, cuando el motor está en marcha, la trampa no puede autoregenerarse sin la intervención del conductor. Otro problema adicional, es la escasa eficiencia de la regeneración ya que hasta un 35% de la carbonilla puede permanecer en el filtro lo que puede provocar gradientes de temperatura extremos.

Considerando la problemática del proceso de oxidación no catalizada de carbonilla, el uso de catalizadores se ha convertido en la solución más viable. El objetivo es disminuir la temperatura de reacción entre la carbonilla y el oxígeno, que como se ha mencionado, es superior a los 500°C. El hecho de que en los gases del escape diesel la concentración del oxígeno sea elevada (4-10%) condiciona el desarrollo del catalizador. Así, se han desarrollado dos tipos de catalizadores: de contacto directo y de contacto indirecto. Los catalizadores de contacto directo, se denominan así porque están en contacto físico con la carbonilla, son aquellos que catalizan directamente la oxidación de la carbonilla, es decir, disminuyen la temperatura de combustión. Los catalizadores de contacto indirecto catalizan la formación de especies que son más reactivas que el oxígeno para la oxidación de la carbonilla.

#### ***4.2.1. Catalizadores de oxidación de contacto directo***

En el desarrollo de catalizadores de contacto directo, el contacto catalizador-carbonilla es determinante. Inui y Otowa [45] y Löwe y Mendoza-Frohn [49] fueron los primeros que estudiaron este efecto. Neeft y col. [50,51] investigaron sistemáticamente el efecto del grado de contacto catalizador-carbonilla en la combustión catalítica de ésta, y definieron tres tipos de contacto: i) contacto débil cuando la carbonilla y el catalizador se mezclan con espátula; ii) contacto fuerte cuando se mezclan con un molino mecánico y iii) contacto in situ, obtenido cuando la carbonilla se deposita en el lecho de las partículas del catalizador. Estos autores observaron diferencias de temperatura de hasta 200°C en la ignición de carbonilla entre muestras de contacto fuerte y débil. Con las muestras obtenidas por contacto in-situ, las temperaturas de combustión fueron similares a las de contacto débil y por ello, concluyeron que el contacto débil es el más

similar a la situación real en un filtro (Figura 6). La mayor actividad del contacto fuerte se debe a que el catalizador tiene más puntos de contacto con la carbonilla, las partículas del catalizador son más pequeñas y están mejor dispersas, y a que el mecanismo de reacción transcurre simultáneamente por el mecanismo redox y por el “spillover” de oxígeno. En el contacto débil, sin embargo el mecanismo spillover es el único posible [52]. Watabe y col. [53] fueron los primeros que utilizaron catalizadores con una formulación tipo Cu/K/M/(Cl), (donde M es V, Mo, o Nb) que presentan una elevada actividad para la oxidación de carbonilla a bajas temperaturas debido a su alta movilidad [54]. Desafortunadamente, los catalizadores no son estables en condiciones reales debido a la pérdida del catalizador por evaporación durante la oxidación de la carbonilla [55,56]. Para evitar este problema, hay que mantener el catalizador a una temperatura inferior a 350°C [56], lo que hace cuestionable su viabilidad [55]. Querini y col. [57] también concluyeron que la alta actividad de catalizadores tipo Co/K/MgO comparado con Co/MgO era consecuencia del aumento de movilidad del catalizador por efecto del potasio. En esta misma línea, Badini y col. [58,59] observaron la elevada actividad de catalizadores de formulación KCl:KVO<sub>3</sub> y KI:KVO<sub>3</sub> que, también, presentaban el problema de la inestabilidad por la emisión de componentes volátiles del catalizador. Ahlström y Odembrand [60] y Moulijn y col. [61-63] utilizaron otros catalizadores móviles como Cs<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (con punto de fusión de 274°C) y CsVO<sub>3</sub>.MoO<sub>3</sub> (con punto de fusión 377°C) que mostraron una gran actividad para la oxidación de la carbonilla y no se evaporaban durante el proceso [61,62]. Los autores concluyeron que la elevada actividad, se debe a la optimización del contacto entre la carbonilla y el catalizador fundido. Sin embargo, la estabilidad de este tipo de catalizadores puede ser baja en determinadas condiciones lo que limita su uso.

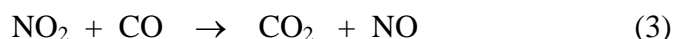
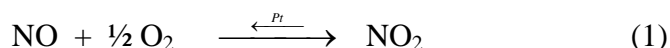
Una alternativa para mejorar el contacto entre las partículas y el catalizador es la incorporación del catalizador directamente a la carbonilla. El catalizador puede ser incorporado durante el proceso de formación de la carbonilla si se utilizan aditivos organometálicos que se mezclan con el combustible (10-100 ppm). El uso de estos aditivos catalíticos permite una regeneración prácticamente continua del filtro [64]. El sistema basado en el uso de aditivos catalíticos al combustible opera en modo pasivo ya que la trampa se regenera sin necesidad de ningún sistema de control o de diagnóstico a bordo. La regeneración pasiva es un proceso continuo, y, por eso, también se le denomina regeneración continua. Así, con el uso de los aditivos catalíticos al

combustible se consigue que la velocidad de oxidación de la carbonilla sea semejante a la velocidad de deposición de la carbonilla, lo que evita la caída de presión en el filtro. Lepperhoff y col. [64] comparando aditivos de cerio, hierro y cobre observaron que el hierro y el cobre eran capaces de igualar la temperatura de deposición de la carbonilla en el filtro y la de su combustión ya que conseguían disminuir la temperatura de combustión de carbonilla a 350°C. Jelles y col. [63] estudiaron el comportamiento catalítico de diferentes mezclas de aditivos que conseguía disminuir notablemente la temperatura de oxidación de la carbonilla.

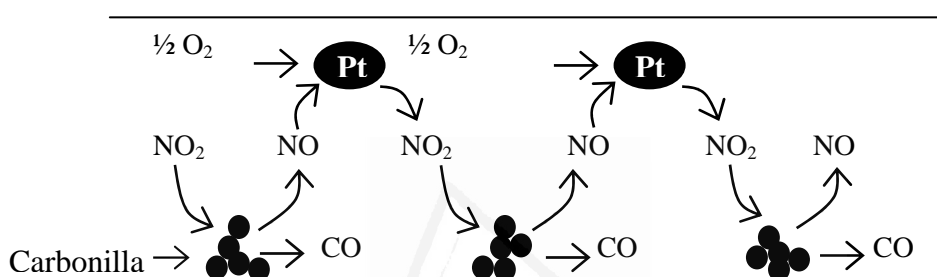
En el año 2000, PSA Peugeot Citroën introdujo un sistema de filtro de partículas en coches que funcionaba en presencia de aditivos al combustible basados en catalizadores de ceria [23,65]. El sistema dispone de sensores de presión en el filtro que están monitorizados a través de un ordenador. La regeneración se lleva a cabo a 452 °C durante unos 2-3 min, cuando el aumento de presión en el filtro indica que existe acumulación de la carbonilla (aproximadamente cada 400-500 km) sin la intervención del conductor. En este sistema, al combustible se le inyecta una disolución de cerio (5 g/100 ml) dispuesta en un tanque adicional (5 litros cubren unos 80.000 km). Este sistema requiere un cierto mantenimiento: el relleno del tanque y limpieza del filtro con agua a presión para eliminar los restos del catalizador y de cenizas del lubricante. Rhodia ha desarrollado un nuevo tipo de aditivos basados en cerio y hierro cuyas ventajas más destacables son el empleo de menores dosis, y que la regeneración se realiza a temperaturas más bajas (alrededor de 377°C) y en tiempos más cortos. Además, aumentan la eficiencia del combustible y el filtro solo se limpia después de 300.000 km (probablemente el tiempo de vida del motor).

#### ***4.2.2 Catalizadores de oxidación de contacto indirecto***

Algunos catalizadores pueden facilitar la oxidación de la carbonilla sin contacto físico directo con ella. Este tipo de sistemas catalizan la formación de especies oxidantes más reactivas que el oxígeno para la oxidación de la carbonilla. Cooper y Thoss [66] propusieron que el NO<sub>2</sub> (obtenido por oxidación catalizada de NO) podría ser utilizado como especie activa para oxidar la carbonilla.

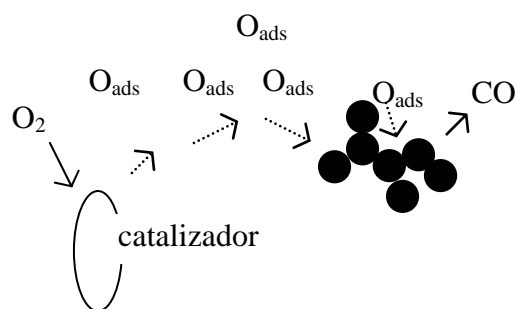


El platino es uno de los catalizadores más efectivos para la oxidación de NO a NO<sub>2</sub> que reaccionaba posteriormente con la carbonilla. Se asume que el aumento de la actividad se debe al hecho de que cada molécula de NO se usa de forma cíclica como se observa en la Figura 7.



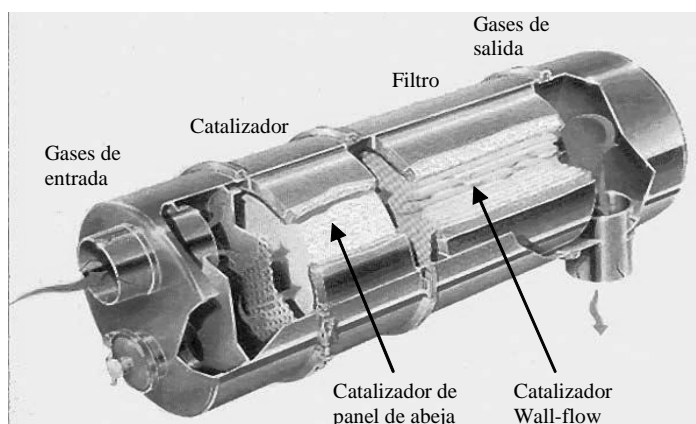
**Figura 7.** Oxidación de la carbonilla con NO<sub>2</sub> generado a partir de NO.

Otro tipo de catalizadores, son aquellos capaces de disociar el O<sub>2</sub> y transferirlo a las partículas de la carbonilla por spillover (Figura 8). Existen algunos ejemplos que muestran que el contacto no es necesario para este tipo de reacciones. Por ejemplo, Baumgarten and Schuck [67] mostraron que la velocidad de oxidación catalítica del coke aumenta aunque no exista contacto directo entre el catalizador y el coke, debido al spillover de oxígeno. Mul y col. [52] han mostrado, con la ayuda de experimentos utilizando oxígeno marcado, que el spillover y la oxidación redox pueden ocurrir simultáneamente y han concluido que el mecanismo dominante depende del grado del contacto físico entre el catalizador y la carbonilla.

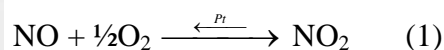


**Figura 8:** Mecanismo spillover en la oxidación de la carbonilla.

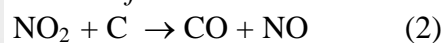
La trampa de regeneración continua asistida por NO<sub>x</sub> (NO<sub>x</sub>-aided CRT) esta basada en este tipo de catalizadores y ha sido desarrollada para camiones y autobuses por Cooper y Thoss [66]. El sistema consiste en un monolito permeable al flujo, colocado delante de un catalizador de oxidación, denominado pre-oxidador. En la Figura 9 se presenta un esquema del sistema “CRT”. El catalizador de oxidación convierte el 90% de CO y HCs presentes a CO<sub>2</sub>, y 20-50% del NO a NO<sub>2</sub> [68]. Las partículas de la carbonilla retenidas en el monolito son oxidadas por el NO<sub>2</sub> generado. El diseño modular del pre-oxidador y el filtro hace que el sistema sea flexible lo que supone una ventaja para su instalación en autobuses y camiones. El catalizador tiene que generar NO<sub>2</sub> a partir de NO para disminuir la temperatura de regeneración, o sea, la combustión de la carbonilla recogida en el filtro. La cantidad de NO<sub>2</sub> debe optimizarse para evitar que el excedente sea emitido en los gases de escape.



*Sección del catalizador:*



*Sección filtro:*



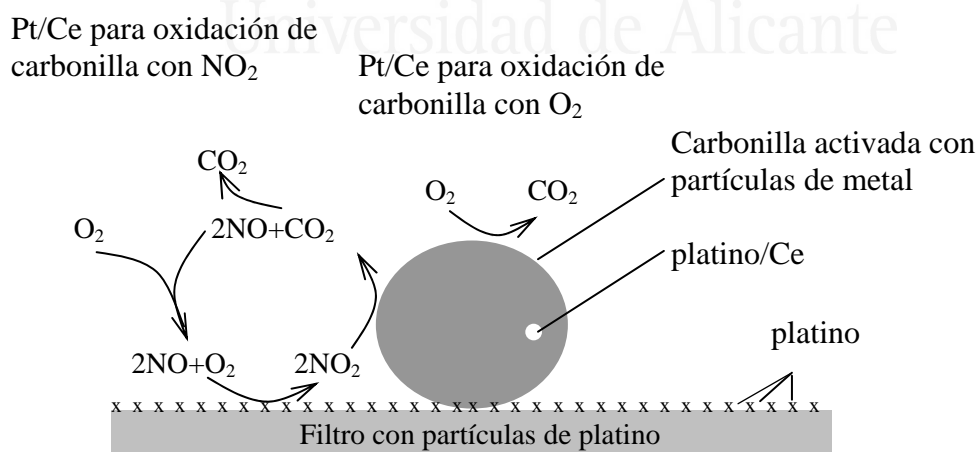
**Figura 9.** Trampa de regeneración continua (CRT) [69].

Este sistema es capaz de oxidar efectivamente todas las partículas gruesas del escape diesel ( $PM > 14 \mu m$ ), e hidrocarburos inquemados pero la reducción de  $NO_x$  no supera el 3-8% [70], siendo esta su principal desventaja sin olvidar que las partículas finas emitidas son potencialmente tóxicas [9]. A pesar de ello, actualmente, varios autobuses, camiones y algunos coches comerciales incorporan este sistema [71,72].

#### 4.2.3 Sistemas combinados

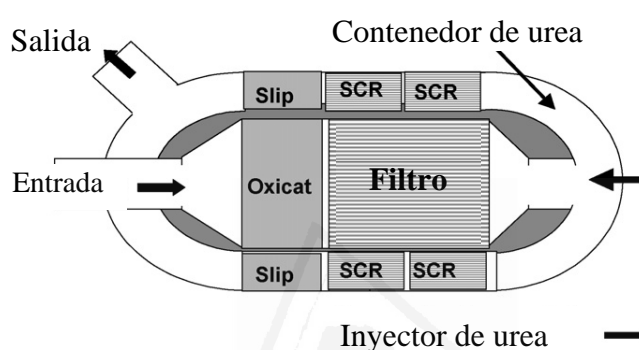
Considerando las ventajas e inconvenientes de los distintos sistemas descritos, para el control completo de las emisiones diesel parece que se requieren sistemas combinados en un único módulo con el fin de minimizar el espacio requerido, el coste y optimizando la eficiencia.

La Figura 10 muestra el esquema de reacción propuesto para la oxidación de la carbonilla empleando aditivos al combustible (compuestos de platino y cerio) y un filtro cubierto con partículas de platino para la oxidación de  $NO$  a  $NO_2$ . La combinación de aditivos aumenta la eficiencia del combustible entre 5-7% y disminuye la producción de la carbonilla entre 10-24%. La presencia del platino en el filtro logra disminuir la temperatura de oxidación de la carbonilla a  $280^\circ C$ . El problema de este sistema sigue siendo que no reduce los  $NO_x$ .



**Figura 10.** Mecanismo de oxidación de la carbonilla

Para conseguir la reducción de NO<sub>x</sub>, se tendría que combinar un catalizador de oxidación, un filtro de partículas y un catalizador para la reducción catalítica selectiva con amoníaco, obtenido por descomposición de urea, en un único sistema compacto cuyo esquema se muestra en la Figura 11 [73]. En la etapa final del proceso, el amoníaco residual se hace pasar a través de un catalizador de platino que lo oxida a NO que, por lo tanto, se sigue emitiendo a la atmósfera. La única posibilidad es la combinación de este sistema con otro que reduzca el NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub>.



**Figura11.** Unidad del sistema compacto para el control de emisiones diesel diseñado para vehículos de alto tonelaje.

## 5. Objetivos

De todo lo descrito se deduce que, actualmente, no se ha propuesto todavía un sistema que permita la eliminación efectiva de NO<sub>x</sub> y carbonilla emitidos por motores diesel.

El objetivo de este trabajo de Tesis Doctoral es el diseño de catalizadores que sean capaces de eliminar los dos contaminantes principales (NO<sub>x</sub> y carbonilla) emitidos por motores diesel, en las condiciones de escape de estos sistemas.



Un proceso prometedor para conseguir la eliminación de estos dos contaminantes sería la reducción catalítica selectiva de NO<sub>x</sub> con carbonilla en presencia de oxígeno [74-76]. La carbonilla es un material reductor que, en las condiciones adecuadas, puede utilizarse para eliminar NO<sub>x</sub> [77-79].

La catálisis de la reducción directa de NO<sub>x</sub> por materiales carbonosos (carbones activos, briquetas de carbón, carbonizados, etc.) ha sido ampliamente estudiada en los últimos años en el grupo de Materiales Carbonosos y Medioambiente (MCMA), y los resultados obtenidos se pueden utilizar como base para abordar el problema de la eliminación conjunta de NO<sub>x</sub> con carbonilla. En los estudios anteriores, el objetivo era conseguir la máxima reducción de NO<sub>x</sub> con el mínimo consumo del carbón. Para el objetivo que ahora se plantea, los catalizadores más interesantes para la eliminación de NO<sub>x</sub> y carbonilla, serán aquellos en los que la reducción de NO<sub>x</sub> vaya asociada a un consumo elevado de carbón. Así del estudio, realizado por Illán y col. [80-81], en el que la reducción de NO<sub>x</sub> con carbón se llevaba a cabo utilizando catalizadores bimetálicos de potasio combinado con metales de transición, se deduce que KCu y KCo pueden ser de interés ya que combinan una alta capacidad de reducción de NO<sub>x</sub>, a bajas temperaturas (300°C), con un considerable consumo de material carbonoso.

## **6- Referencias**

1. <http://auto.howstuffworks.com>
2. A. Setiabudi Ph. D. Thesis, Section of Catalysis Engineering, T.U. Delft, The Netherlands (2004).
3. J. Yanowitz, R.L. McCormic and M.S. Graboski, *Env. Sci, Tech.* 34, 5 (2000) 729.
4. A. A. Abdel-Rahman, *International Journal of Energy Research*, Rev. 22 (1998) 483.
5. J. Zhu, K.O. Lee, A. Yozgatligil and M. Y. Choi, *Proceedings of the Combustion Institute* 30 (2005) 2781.
6. B.A.A.L. van Setten, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (2001) 489.
7. B. Challen and R. Baranescu, editors, *Diesel Engine Reference Book*, Butterworth-Heinemann (1999) p. 266.
8. Nitrogen Oxide Control for stationary Combustion Sources, EPA/625/5-86/020 (1986).
9. M. V. Twigg, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 2.
10. A. M. Bentele Ph. D. Thesis, Department of Chemistry of the Technische Universität München Alemania, (2005).
11. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>
12. Farleigh and L. Kaplan, U.S. Public Interest Research Group Education Fund, (2000) 6.
13. A. Tsein, D. Diaz-Sanxhez, J. Ma, and A. Saxon, *Tox. Appl. Pharm.* 142 (1997) 256.
14. M.Z. Jacobson, *Atmospheric Environment* 31, (1997) 131–144.
15. T.P Ackerman and O.B Toon, *Applied Optics* 20, (1981) 3661.
16. N.A.H. Janssen, B. Brunekreef, P. van Vliet, F. Aarts, K. Meliefste, H. Harssema and P. Fischer, *Environmental Health Perspectives* 111 (2003) 1512.
17. J. Bosch and F. J. G. Janssen, *Catal. Today* 2 (1988) 369.
18. R.P.Wayne, *Chemistry of Atmospheres*: Oxford University Press, 1993, pp. 221–225, 252–263.
19. B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts, *Ads. Environ. Sci. Technol.* 7 (1977) 75.
20. B.J. Finlayson-Pitts and J.N. Pitts (Eds.), *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere Theory, Experiments and Applications*, Academic Press, New York, 2000, pp. 4–8, 86–126, 265–287.

21. J.W.S. Loughurst, D.W. Raper, D.S. Lee, B.A. Heath and H.J. King, *Fuel* 72, 10, 1363 (1993).
22. T. F. Yen, *Environmental Chemistry: Chemistry of Mayor Environmental Cycles*, Imperial College Press, (2005) p. 135.
23. <http://www.dieselnet.com>
24. J.P.A. Neeft, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Fuel Process Technol.* 47 (1996) 1.
25. J. Mark and C. Morey, *Diesel Passenger Vehicles and the Environment*, Union Concern Scientist, Bekeey (1999) 6-15.
26. A. Faiz, C.S. Weaver, and M.P. Walsh, *Air Pollution from Motor Vehicles, Standard and technology for Controlling Emission*, The World Bank, Washington DC, (1996) 63.
27. K. Nakakita, *Research and Development Trends in Combustion and After Treatment System for Next-Generation HSDI Diesel Engines*, R&D Review of Toyota CRDL 37 (2002) 1.
28. F.J. Williams, A. Palermo, M.S. Tikhov and R.M. Lambert, *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 11883.
29. T. Nakatsuji, J. Ruotoistenmäki, V. Komppa, Y. Tanaka and T. Uekusa, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 101.
30. J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, J.N. Rouzaud, A.R. Vaccaro, M.J. Illán Gómez and C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* 218 (2003) 111.
31. R. Burch, P.J. Millington and A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.* 4 (1994) 65.
32. W. Held and A. König, *German Patent* (1987), 3642018; W. Held, A. König, *SAE Technical Paper* 900496, 1990.
33. K.C. Taylor and J.C. Schlatter, *J. Catal.* 63 (1980) 53.
34. J. Shibata, Y. Takada, A. Shichi, S. Satakawa, A. Satsuma and T. Hattori, *Appl. Catal. B.* 54 (2004) 137.
35. Neeft J.P.A., Makkee M. and Moulijn J.A., *Appl. Catal. B.* 8 (1996) 57.
36. J.M. Fisher, P.G. Gray, R.R. Rajaram, H.G.C. Hamilton and P.G. Ansell, *Worldwide Patent* 96/39244 (1996).
37. P.R. Phillips, G.R. Chandler, D.M. Jollie, A.J.J. Wilkins and M.V. Twigg, *SAE Technical Paper* 1999-01-3075, 1999.
38. G.P. Ansell, A.F. Diwell, S.E. Golunski, J.W. Hayes, R.R. Rajaram, T.J. Truex and A.P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.* 2 (1993) 81.

39. W. Bögner, M. Krämer, B. Krutsch, S. Pischinger, D. Voigtländer, G. Wenninger, F. Wirbeleit, M.S. Brogan, R.J. Brisley and D.E. Webster, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 153.
40. W.S. Epling, L.E. Campbell, A. Yezerets, N.W. Currier and J.E. Parks, *Catal. Rev.* 46 (2004) 163.
41. G.M. Simon, T.L. Stark and M.B. Hoffman, SAE paper 860137 (1986).
42. K. Pattas, Z. Samaras, N. Kyriakis, T. Manikas, P. Pistikopoulos, T. Seguelong and P. Rouveiolles, SAE paper 2001-01-1287 (2001).
43. <http://www.hjs.com>
44. J.G. Hawley, D.G. Tilley, J. Hall, A. Cox, S.T. Kolaczowski and R.W. Horrocks, SAE paper 2002-01-0435 (2002).
45. R.D. Nixdorf, J.B. Green jr, J.M. Story and R.M. Wagner, SAE paper 2001-01-0903 (2001).
46. V. Palma, P. Russo, G. Matarazzo and P. Ciambelli, *Appl. Catal. B: Environ.* 70 (2007) 254.
47. G. Hürthwol, F. Pischinger and G. Lepperhoff, SAE paper 870017 (1987).
48. T. Inui and T. Otawa and Y. Takegami, *J. Catal.* 76 (1982) 76.
49. A. Lôwe, C. Mendoza-Frohn, *Chem. Ing. Tech* 62 (1990) 759.
50. J.P.A. Neeft, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 295.
51. J.P.A. Neeft, O.P. van Pruisen, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B.* 11 (1997) 365.
52. G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp and J.A. Moulijn, *J. Catal.* 179 (1998) 258.
53. Y. Watabe, C. Yamada, K. Irako and Y. Murakami, European Patent Application, EP0092023 (1983).
54. G. Mul, F. Kapteijn and J.A. Moulijn, *Appl. Catal B.* 12 (1997) 33.
55. G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 6 (1995) 339.
56. C. Badini, V. Serra, G. Saracco and M. Montorsi, *Catal. Lett.* 37 (1996) 247.
57. C.A. Querini, M.A. Ulla, F. Requejo, J. Soria, U.A. Sedrán and E.E. Miró, *Appl. Catal. B.* 15 (1998) 201.
58. C. Baldini, G. Saracco and V. Serra y V. Specchia, *Appl. Catal. B* 18 (1998) 137.
59. C. Baldini, G. Saracco and V. Specchia, *Catal. Lett.* 55 (1998) 201.
60. A.F. Ahlström and C.U.I. Odenbrand, *Appl. Catal.* 60 (1990) 157.

61. S.J. Jelles, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 21 (1999) 35.
62. B.A.A.L. van Setten, J. Bremmer, S.J. Jelles, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 613.
63. S.J. Jelles, R. Krul, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Catal. Today* 53 (1999) 623.
64. G. Lepperhof, H. Lüders, P. Barthe and J. Lemaire, SAE paper, 950369 (1995) 91.
65. <http://www.psa-peugeot-citroen.com>
66. B.J. Cooper and J.E. Thoss, SAE paper 890404 (1989).
67. E. Baumgarten and A. Schuck, *Appl. Catal. B* 37 (1998) 247.
68. P. Hawker, N. Myers, G. Hürthwohl, H. Th. Voge, B. Bates, L. Magnusson and P. Bronnenberg, SAE paper 970182 (1997).
69. R. Allanson, B.J. Cooper, J.E. Thoss, A. Uusimaki, A.P. Walker and J.P. Warren, SAE paper 2000-01-0480 (2000).
70. P.N. Hawker, *Platinum Met. Rev.* 39 (1995) 1.
71. R. Allanson, P.G. Blakeman, B.J. Cooper, H. Hess, P.J. Silcock and A.P. Walker, SAE paper 2002-01-0428 (2002).
72. A.P.E. York, J.P. Cox, T.C. Watling, A.P. Walker, D. Bergeal, R. Allanson and M. Lavenius, SAE Technical Paper 2005-01-0954, 2005.
73. A.P. Walker, R. Allansson, P.G. Blakeman, M. Lavenius, S. Erckfeld, H. Landalv, B. Ball, P. Harrod and D. Manning, L. Bernegger, SAE Technical Paper 2003-01-0778, 2003.
74. F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel and J.A. Moulijn, *J. Chem. Soc., Chem.Comm.* 16 (1984) 1085.
75. N. Kakuta, S. Sumiya and K. Yoshida, *Catal. Lett.* 11 (1991) 71.
76. K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh, P. Chambrion and A. Tomita, *Appl. Catal. B* 26 (2000) 89.
77. H. Yamashita, H. Yamada and A. Tomita, *Appl. Catal.* 78 (1991) L1.
78. H. Yamashita and A. Tomita, *Energy Fuels* 7 (1993) 85.
79. M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *J.M. Calo, Energy Fuels* 7 (1993) 146.
80. M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 267.
81. M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 11.

## *Resumen*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## 1. Descripción de materiales y sistemas experimentales

### 1.1. Carbonilla modelo

La carbonilla modelo empleada en este trabajo es un carbonizado (A3) preparado a partir de un carbón bituminoso alto en volátiles A por pirólisis (80 ml/min N<sub>2</sub>, 500°C, 2 horas). Para estudiar el efecto de las características del material carbonoso utilizado, se han empleado dos nuevas muestras como carbonilla modelo: una carbonilla sintética de Degussa (Printex-U) y una carbonilla real (C-diesel) colectada en un filtro colocado en el último tramo de la línea del escape (sustituyendo al silenciador) de un motor diesel montado en un banco de pruebas en los laboratorios del grupo MCMA. El motor diesel es un Nissan del año 1998, con una cilindrada de 2 litros, turboalimentado y con inyección mecánica. El combustible utilizado ha sido un diesel estándar y el régimen de recogida era de 880 rpm. La Tabla 1 presenta las características de las tres carbonillas descritas.

**Tabla 1.** Características de los materiales carbonosos

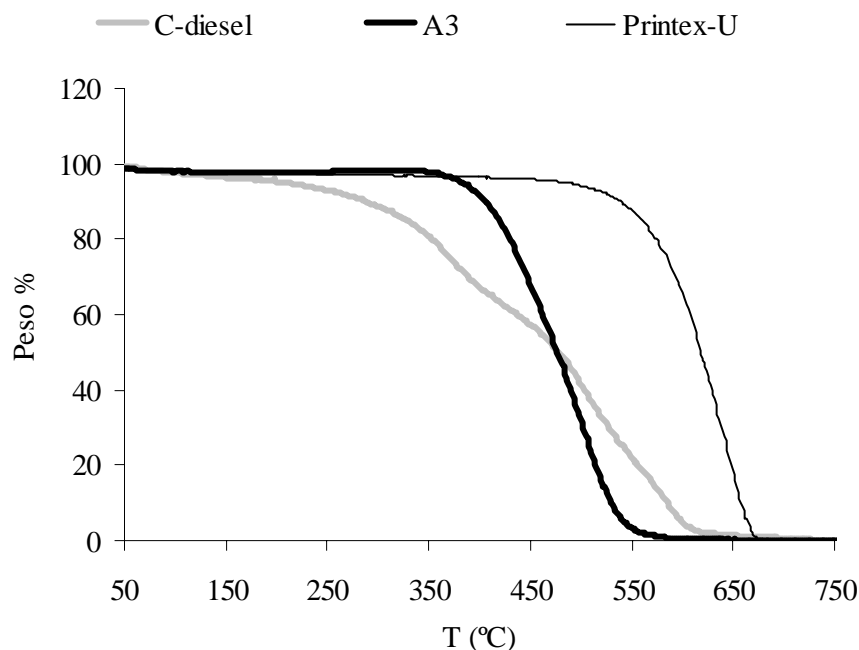
Muestra	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de partícula (μm)	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	Cenizas (wt.%)
A3	< 4	< 1	71.76	2.51	2.20	0.86	22.71	11.70
C-diesel	20	0.03	84.73	1.05	0.49	0.79	12.90	4.04
Printex-U	95	0.03	90.50	0.70	0.22	0.15	8.42	--

La superficie específica se ha determinado a partir de los datos de adsorción de N<sub>2</sub> a 77K (utilizando el método BET) obtenidos en un sistema automático (Autosorb 6B, QUANTACHROM). El tamaño de partícula se ha determinado a partir de las micrografías obtenidas en un microscopio electrónico de transmisión (TEM) de la marca JEOL modelo JEM-2010. El análisis elemental ha sido obtenido por combustión de las tres muestras de carbonilla en oxígeno hasta 1000°C cuantificando los gases emitidos (CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>) por cromatografía. El contenido en oxígeno se ha calculado por diferencia. El porcentaje de cenizas se ha determinado mediante combustión en mufla de las tres muestras a 680°C durante 12h. Las cenizas han sido analizadas por espectrometría de fluorescencia de rayos X (FRX) utilizando un Philips



MagiX PRO. El contenido en los elementos se ha expresado como porcentaje en peso. Los equipos de TEM, análisis elemental y FRX están disponibles en los Servicios Técnicos de Investigación de Universidad de Alicante.

La reactividad de las carbonillas ha sido determinada mediante análisis termogravimétrico (Stanton Redcroft STA-780) utilizando aire sintético (80 ml/min) y una velocidad de calentamiento de 10°C/min hasta 750°C. En la Figura 1 se presentan los perfiles de reactividad, expresados como porcentaje de cambio de peso frente a la temperatura, para las tres muestras. La reactividad de las muestras es significativamente diferente como consecuencia de las características de los materiales: microestructura, tamaño de partícula, análisis elemental y contenido y composición de las cenizas. A temperaturas inferiores a 500°C, la carbonilla C-diesel presenta la reactividad más elevada seguida por A3 y Printex-U. La mayor reactividad de la carbonilla C-diesel a bajas temperaturas es consecuencia de la presencia de hidrocarburos adsorbidos, denominados fracción orgánica soluble (SOF), cuya elevada reactividad desplaza los perfiles de oxidación a temperaturas más bajas [1,2]. Este efecto ha sido comprobado, ya que tras, realizar un tratamiento previo en He a 500°C (para eliminar la SOF) desaparece la elevada reactividad a bajas temperaturas. Así, la pérdida de peso inicial observada para C-diesel corresponde a dos procesos: la volatilización del la SOF y la oxidación de la carbonilla. La menor pendiente del porcentaje de pérdida de peso observada para C-diesel en torno a los 400°C, debe estar relacionada con el final del proceso de volatilización [3]. A temperaturas superiores a 500°C, la reactividad de C-diesel es intermedia entre la de A3 y la de Printex-U; así, A3 y Printex-U representan el límite superior e inferior de reactividad de la carbonilla diesel.



**Figura 1.** Reactividad de las carbonillas en aire sintético.

## 1.2. Catalizadores

Todos los catalizadores se han preparado mediante el método de impregnación en exceso de volumen. Para ello se ha empleado disoluciones de nitratos metálicos de la concentración adecuada para obtener combinaciones de KCu y KCo con dos contenidos en metales diferentes. Los catalizadores preparados se pueden clasificar en dos series:

- 1- Catalizadores intrínsecos o catalizadores de contacto fuerte: los metales se han incorporado directamente a la carbonilla con el fin de simular la regeneración de filtros para la carbonilla con los aditivos metálicos al combustible [4].
- 2- Catalizadores soportados o catalizadores de contacto débil: los metales se han soportado en alumina o zeolita beta para simular la situación en un filtro catalítico. En este caso los catalizadores se ponen en contacto con la carbonilla mediante un mezclado con espátula [5-8].

En las Tablas 2 y 3 se presentan la nomenclatura y el contenido en metales de las dos series de catalizadores: la Tabla 2 para los catalizadores intrínsecos y la Tabla 3

para los catalizadores soportados. La nomenclatura incluye los metales empleados, el soporte y un número indicativo del contenido en metales “1” para catalizador con menor contenido y “2” o “5” para el de mayor contenido. El contenido en metal de los catalizadores ha sido determinado por ICP (Pelkin-Elmer, Optimal 3000). En la Tabla 3 se han incluido los datos correspondientes al catalizador Pt/beta que se ha utilizado como referencia. Este catalizador ha sido preparado por el método de intercambio iónico [9].

**Tabla 2.** Nomenclatura y contenido en metales de los catalizadores intrínsecos.

Catalizador	% K/M*
KCu1/C	5/2
KCu2/C	10/3
KCo1/C	4/3
KCo2/C	8/5

\* M = Cu o Co

**Tabla 3.** Nomenclatura y contenido en metales de los catalizadores soportados.

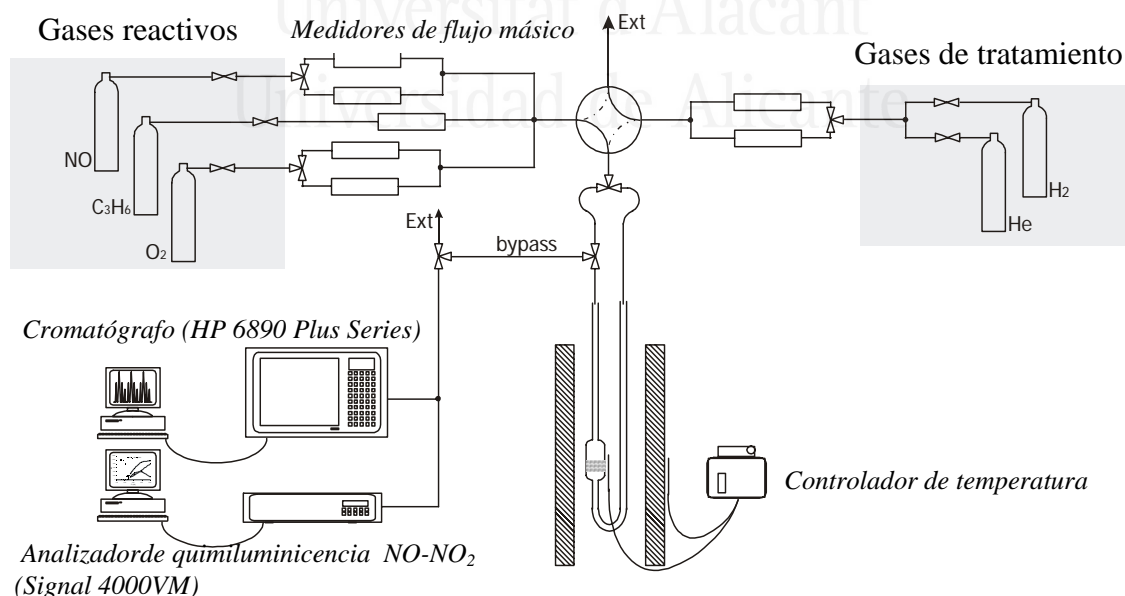
Catalizador	% K/M*	Catalizador	% K/M*
KCu1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5/3	K1Cu/beta	4/1
KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/4	K5Cu/beta	4/4
KCo1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/2	K1Co/beta	3/1
KCo2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5/5	K5Co/beta	3/4
		Cu/beta	0/3
		Co/beta	0/3
		Pt/beta	0/1

\* M = Cu, Co o Pt

La reducibilidad de los metales ha sido determinada mediante reducción a temperatura programada en H<sub>2</sub> (RTP-H<sub>2</sub>) utilizando una mezcla de gases compuesta por 5% H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>. El proceso se ha realizado en un sistema automático (Pulse Chemisorb 2705; Micromeritics) equipado con un detector de conductividad térmica. Para completar la caracterización de los catalizadores y obtener información sobre las especies metálicas presentes, su estado de oxidación y su dispersión, se han caracterizado las muestras por varias técnicas: TEM, difracción de rayos X (DRX),

utilizando un difractómetro de polvo Seifert modelo JSO-Debyeflex 2002, y una fuente de radiación de Cu K $\alpha$  con velocidad angular de 2°/min y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), usando un equipo VG-Microtech Multilab 3000, con una fuente de radiación Mg K $\alpha$ .

La reacción NO<sub>x</sub>/carbonilla se ha llevado a cabo, a presión atmosférica, en un reactor de cuarzo de lecho fijo en forma de “U” y utilizando una masa total (catalizador + carbonilla) de 500 mg. La mezcla de gases consiste en 600 ppm NO, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y 5% O<sub>2</sub>, en He y el flujo total utilizado ha sido de 100 ml/min. La composición del flujo de salida se ha determinado con un analizador de quimiluminiscencia NO-NO<sub>2</sub> (Signal 4000VM) y un cromatógrafo de gases (HP 6890 Plus Series) equipado con un detector de conductividad térmica y usando dos columnas en serie Porapak Q 80/100 (para la separación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>O) y Molecular Sieve 13X (para la separación de O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CO). Para determinar la actividad y la estabilidad de los catalizadores se han realizado dos tipos de reacciones: i) reacción a temperatura programada (RTP) que consiste en calentar la muestra a 2°C/min hasta 500°C e ii) reacciones isotermas a varias temperaturas seleccionadas según los resultados de RTP. La Figura 2 muestra un esquema del sistema experimental utilizado.



**Figura 2.** Sistema experimental utilizado para la reacción de eliminación de NO<sub>x</sub> y carbonilla.

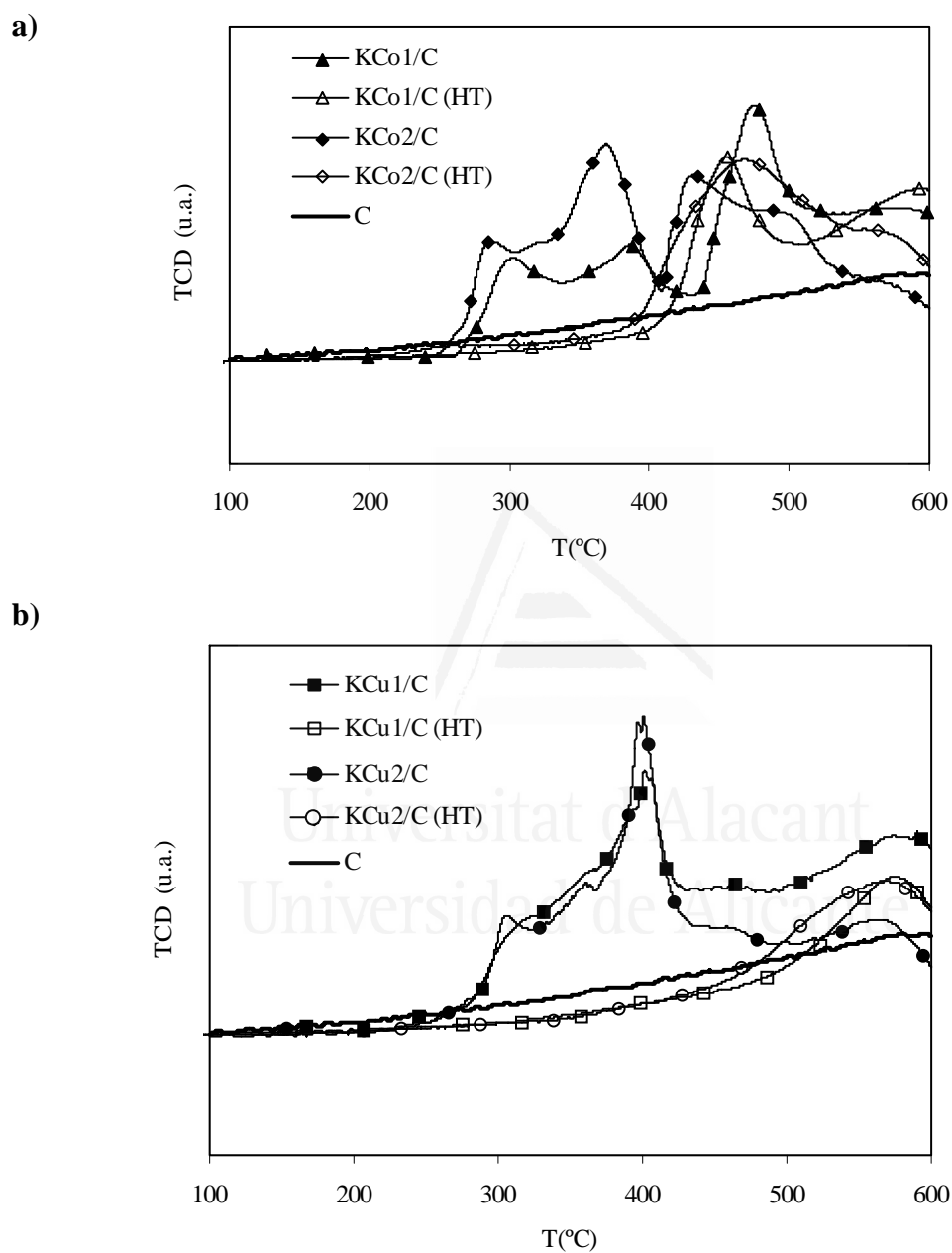
## 2. Resultados y discusión

### 2.1 Catalizadores intrínsecos

En este apartado se resumen los resultados del primer artículo de la memoria titulado “*Bimetallic catalysts for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel engine exhaust: A preliminary study using intrinsic catalysts*” (Anexo I).

La reducción de NO<sub>x</sub> con materiales carbonosos sigue un mecanismo redox en el que el catalizador se oxida por interacción con los óxidos de nitrógeno y se reduce por reacción con el carbón [10-12]. Por ello, la actividad catalítica depende del estado de oxidación del catalizador. Así, con el objetivo de simular las condiciones de regeneración del filtro para carbonilla con los aditivos metálicos al combustible diesel, los catalizadores intrínsecos han sido sometidos a un tratamiento “in situ” previo a la reacción (He, 500°C, 15 min). Considerando las propiedades reductoras de la carbonilla, durante este tratamiento, se pueden generar en el catalizador especies metálicas reducidas que pueden participar en el ciclo redox [13-14]. Para confirmar esta hipótesis y obtener información sobre las especies presentes en el catalizador antes y después del tratamiento se ha realizado experimentos de RTP-H<sub>2</sub> tanto para las muestras frescas como para las tratadas (muestras HT). En la Figura 3 a y b se muestran las curvas de RTP-H<sub>2</sub> para los catalizadores de KCo y KCu, respectivamente. En la Figura 3.a (catalizadores de KCo) se observa, en las muestras frescas, la presencia de picos de consumo de H<sub>2</sub> a diferentes temperaturas lo que revela la heterogeneidad de la muestra en la que existen diferentes especies metálicas (óxidos y/o nitratos), diferentes estados de oxidación y/o distintos tamaño de partícula. En las muestras tratadas, la ausencia de los picos de consumo de H<sub>2</sub> a bajas temperaturas (<400°C), indica que una fracción de especies metálicas (las que se reducen con más facilidad) han sido reducidas por la carbonilla durante el pre-tratamiento. En la Figura 3.b, (catalizadores de KCu), se observa un único pico centrado a 400°C para las muestras frescas. La ausencia de este pico en las muestras tratadas indica que la mayoría de las especies metálicas se han reducido durante el tratamiento previo. La caracterización de las muestras tratadas por DRX muestra la presencia de especies metálicas reducidas (Cu, Cu<sub>2</sub>O) para los catalizadores de KCu mientras que no se han detectado especies de cobalto debido al

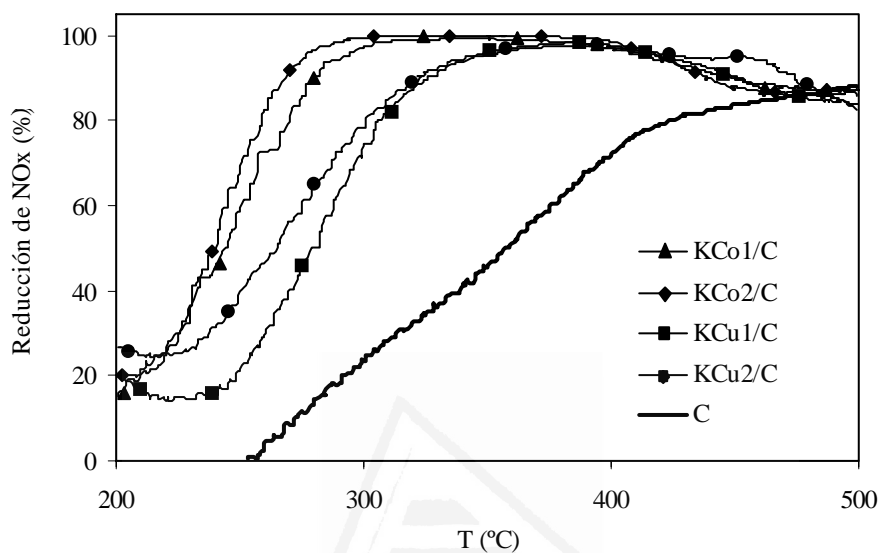
pequeño tamaño de partícula (inferior al límite de detección de la técnica  $\phi < 5\text{nm}$ ). Finalmente, se observa que el área de consumo de  $\text{H}_2$  aumenta con el contenido en metal.



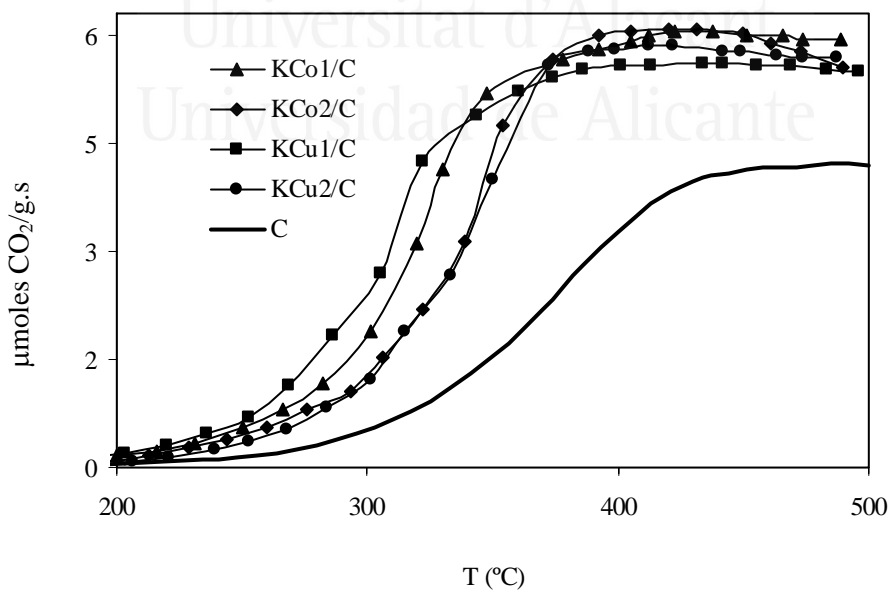
**Figura 3.** RTP- $\text{H}_2$  para las muestras frescas y tratadas (HT)

En la Figura 4 se presentan los resultados de reacción a temperatura programada para los catalizadores intrínsecos empleando A3 como carbonilla modelo: la Figura 4.a presenta el porcentaje de NO<sub>x</sub> reducido y la Figura 4.b presenta el CO<sub>2</sub> emitido procedente del consumo de la carbonilla.

a)



b)



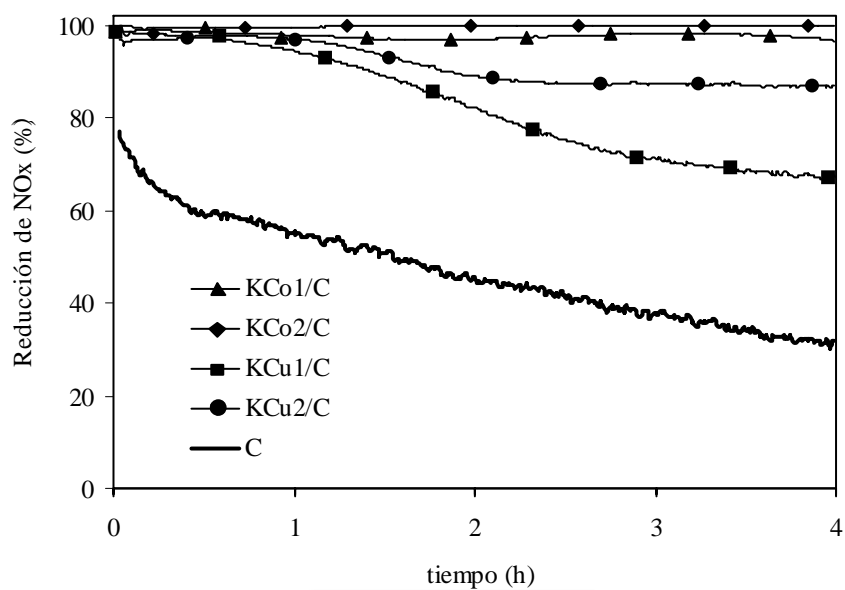
**Figura 4.** RTP en la mezcla de reacción (600 ppm NO/5% O<sub>2</sub>/He); a) Reducción de NO<sub>x</sub> (%); b) CO<sub>2</sub> emitido (μmoles/g.s).

Se observa que, a partir de 250°C, todos los catalizadores son activos para la reducción de NOx con carbonilla, ya que se alcanza un porcentaje de reducción de NOx y una emisión de CO<sub>2</sub> (procedente del consumo de carbonilla) más elevados que en ausencia de catalizador. CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> son los principales productos de la reacción ya que, los catalizadores basados en potasio disminuyen significativamente la cantidad de CO que se produce por oxidación parcial de material carbonoso [15-17]. En el intervalo de temperatura entre 250°C y 400°C, el porcentaje de reducción de NOx con carbonilla aumenta con la temperatura alcanzándose un máximo entre 300 y 400°C. A temperaturas más altas, el porcentaje de NOx comienza a disminuir debido a que, como revela la emisión de CO<sub>2</sub>, se favorece la combustión de la carbonilla con oxígeno. La combinación KCo es la más activa ya que alcanza la reducción completa de NOx con carbonilla a 300°C. El contenido en metal no modifica significativamente la actividad de los catalizadores aunque la temperatura de inicio del consumo de la carbonilla es más baja para los catalizadores con menor contenido en metal. La disminución del área de contacto metal/carbonilla con el aumento del contenido en metal podría explicar estos resultados.

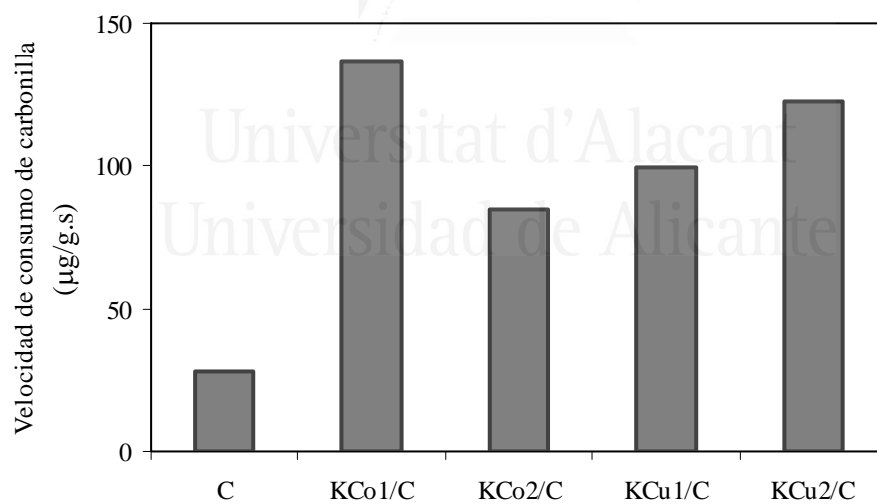
La Figura 5 presenta los resultados de las reacciones isotermas realizadas a 350°C (4 horas), que confirman la efectividad de todos los catalizadores. El porcentaje de reducción de NOx (Figura 5.a) para los catalizadores basados en KCo se mantiene en el 100% durante las 4 horas de reacción y no se ve prácticamente afectado por el contenido en metal, mientras que, los catalizadores de KCu experimentan una desactivación con el tiempo. En la Figura 5.b se observa que la velocidad de consumo de carbonilla aumenta notablemente en presencia de los catalizadores. Para los catalizadores de KCo la velocidad de consumo de la carbonilla disminuye con el contenido en metal, por lo que KCo1/C es el catalizador más efectivo.



a)



b)



**Figura 5.** Reacción isoterma a 350°C; (600 ppm NO/ 5% O<sub>2</sub>/He): a) Reducción de NOx (%); b) Velocidad de consumo de la carbonilla (μg/g.s).

Durante la reacción, las especies metálicas total o parcialmente reducidas del catalizador se oxidan con NO<sub>x</sub> y el ciclo se cierra cuando las nuevas especies oxidadas son reducidas, de nuevo, por la carbonilla produciendo CO<sub>2</sub> (producto mayoritario). Como ya se ha comentado, la ausencia de picos de DRX en las muestras de KCo tratadas indica que el tamaño medio de las especies reducidas es muy pequeño. La desactivación con el tiempo de los catalizadores de KCu posiblemente está relacionado con un tamaño medio de partícula mayor. En las muestras usadas, se ha detectado carbonato de potasio formado por la interacción del catalizador con CO<sub>2</sub> (producto principal de combustión de la carbonilla con NO<sub>x</sub>) [18].

Los resultados obtenidos con los catalizadores intrínsecos (simulando los aditivos al combustible) indican que la incorporación directa de KCo y KCu a la carbonilla es efectiva para la catálisis de la oxidación de carbonilla con NO<sub>x</sub>. Sin embargo, el uso de los aditivos en motores diesel presenta inconvenientes como la generación de cenizas y posible emisión de compuestos volátiles tóxicos en los gases de escape del motor [19]. Por ello, se han preparado series de catalizadores equivalentes soportados en alúmina o zeolita que se han puesto en contacto con la carbonilla mediante un mezclado con espátula (contacto débil) para simular el contacto en los filtros catalíticos [20-22].

## 2.2 Catalizadores soportados

En este apartado se resumen los resultados de los contenidos del 2º, 3º y 4º artículos de la memoria titulados “*Potassium–copper and potassium–cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel engine exhaust*”. (Anexo II), “*Noble-free potassium-bimetallic catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from simulated diesel exhaust*” (Anexo III) y “*Performance of potassium-promoted catalysts for NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel exhaust*” (Anexo IV).

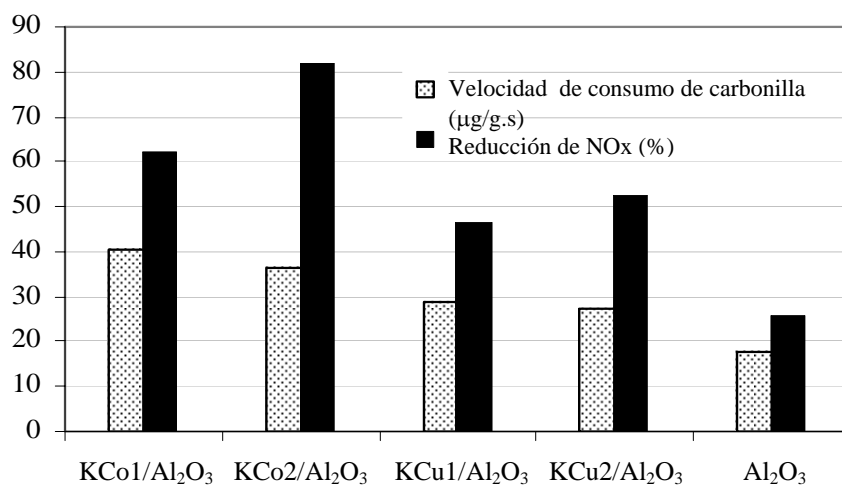
### 2.1.1 Catalizadores soportados en alúmina

Se han preparado cuatro catalizadores soportados en alúmina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>BET</sub> = 90 m<sup>2</sup>/g) de composición semejante a los intrínsecos. En la Tabla 2 se presenta la

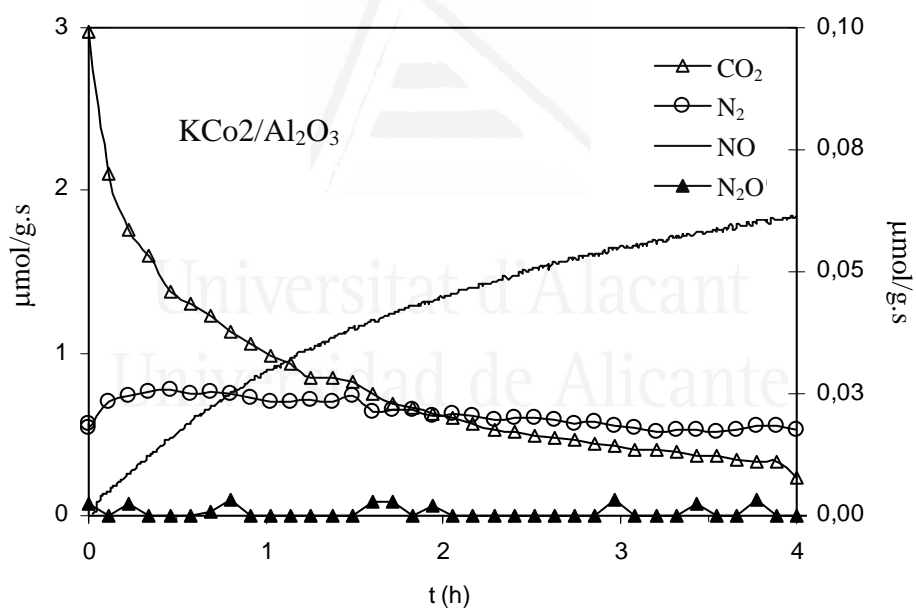
nomenclatura y el contenido en metales de estos catalizadores preparados siguiendo el procedimiento experimental descrito anteriormente. Los perfiles de RTP para esta serie de catalizadores son similares a los descritos para los catalizadores intrínsecos [4]. Así, en el intervalo de temperatura característico de los gases de escape procedentes de motores diesel ( $250^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$ ), todos los catalizadores son activos puesto que muestran una velocidad de consumo de carbonilla y un porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  mayores que los observados en ausencia de metales siendo, de nuevo, la combinación  $\text{KCo}$  la más activa. A altas temperaturas ( $>450^{\circ}\text{C}$ ), los catalizadores favorecen, preferentemente, la combustión de la carbonilla por oxígeno más que por  $\text{NO}_x$  por lo que la actividad para la reducción de  $\text{NO}_x$  es menor en presencia de catalizadores. En comparación con los catalizadores intrínsecos [4], la actividad es menor como consecuencia del contacto débil entre el catalizador y la carbonilla [21-26].

De los resultados de RTP, se seleccionó la temperatura de  $350^{\circ}\text{C}$  para llevar a cabo los experimentos isotermos. Los datos de actividad de toda la serie de catalizadores y los productos de reacción para el catalizador  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , como ejemplo, se presentan en la Figura 6. Todos los catalizadores son activos puesto que, a  $350^{\circ}\text{C}$ , el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  y la velocidad de consumo de la carbonilla son más elevados que en ausencia del catalizador. Entre los catalizadores empleados, al igual que se observó en los catalizadores intrínsecos, la combinación  $\text{KCo}$  es la más efectiva. Así, para el catalizador de mayor contenido en metales ( $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), el porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$ , que supera el 80%, es más del doble que el observado para la carbonilla en ausencia del catalizador ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{A3}$ ) y presenta una velocidad de consumo de carbonilla también más elevada que, además, está en el rango de las emisiones de carbonilla en motores diesel [27]. En esta serie de catalizadores de contacto débil, el contenido en metal no parece afectar significativamente a la velocidad de consumo de carbonilla, aunque sí a la reducción de  $\text{NO}_x$  que aumenta con el contenido en metal. La Figura 6.b muestra que el  $\text{N}_2$  y el  $\text{CO}_2$  son los principales productos de la reacción.

a)



b)



**Figura 6.** a) Actividad a 350°C para catalizadores bimetalicos soportados en alumina;  
b) Productos de reacción a 350°C para el catalizador KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Se ha analizado el efecto de algunas variables significativas para la aplicación de estos catalizadores tales como: la cantidad de carbonilla empleada en la reacción, la temperatura y la presencia de hidrocarburos ( $C_3H_6$  como modelo [23]) en la mezcla de gases reactiva. Del análisis del efecto de estas variables, se ha concluido que la disminución de la cantidad de carbonilla utilizada en los experimentos tiene un efecto positivo tanto para la reducción de  $NO_x$  como para la velocidad de consumo de carbonilla. En cuanto al aumento de la temperatura, se ha observado que a  $450^\circ C$ , se favorece el consumo de carbonilla sin afectar significativamente la reducción de  $NO_x$ . Para estudiar el efecto del propeno sobre la actividad catalítica, se han realizado experimentos de RTP para los catalizadores  $KCo_2/Al_2O_3$  y  $KCu_2/Al_2O_3$  (el catalizador de cobre se ha incluido por su efectividad para la reducción de  $NO_x$  con  $C_3H_6$  [28]). En ambos catalizadores se ha observado que la presencia de  $C_3H_6$  aumenta la reducción de  $NO_x$  mientras que el consumo de carbonilla disminuye a partir de  $450^\circ C$  debido a la competencia con el  $C_3H_6$  que también actúa como reductor.  $KCo_2/Al_2O_3$  es de nuevo el más efectivo. En la Tabla 4 se presenta, como ejemplo, los resultados de actividad catalítica a  $350^\circ C$  y  $450^\circ C$  en presencia y ausencia de  $C_3H_6$  (1500 ppm) para el catalizador  $KCo_2/Al_2O_3$ .

**Tabla 4:** Efecto de propeno a  $350^\circ C$  y  $450^\circ C$  en la actividad de  $KCo_2/Al_2O_3$

Catalizador	$350^\circ C$			$450^\circ C$		
	$\%C_3H_6^1$	$\%NO_x^2$	$C^3$	$\%C_3H_6$	$\%NO_x$	$C$
Sin $C_3H_6$	----	93	95	---	92	392
Con $C_3H_6$	7	91	84	32	80	170

<sup>1</sup> Conversión de  $C_3H_6$  durante la primera hora de la reacción.

<sup>2</sup> Porcentaje de reducción de  $NO_x$  durante la primera hora de la reacción.

<sup>3</sup> Velocidad de consumo de carbonilla ( $\mu g/g.s$ ) calculado a partir de  $CO_2$  emitido.

A  $350^\circ C$  la presencia de  $C_3H_6$  en la mezcla de gases de reacción no modifica, apreciablemente, el porcentaje de reducción de  $NO_x$  y disminuye ligeramente el consumo de la carbonilla. La conversión de  $C_3H_6$  es muy baja a esta temperatura. A  $450^\circ C$ , la conversión de  $C_3H_6$  aumenta y, como consecuencia, el consumo de carbonilla disminuye. Este comportamiento muestra que existe una competición entre los dos reductores. El aumento de temperatura favorece, notablemente, la velocidad de consumo de carbonilla.

En la Tabla 5 se comparan los datos de actividad de  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en presencia de  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

**Tabla 5:** Datos de actividad a 350°C y 450°C para  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  en presencia de  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

Catalizadores	350°C			450°C		
	% $\text{C}_3\text{H}_6$ <sup>1</sup>	% NOx <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>	% $\text{C}_3\text{H}_6$	% NOx	C
$\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	7	91	84	32	80	170
$\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	6	72	96	20	79	228

<sup>1</sup> Conversión de  $\text{C}_3\text{H}_6$  durante la primera hora de reacción.

<sup>2</sup> Porcentaje de reducción de NOx durante la primera hora de la reacción.

<sup>3</sup> Velocidad de consumo de carbonilla ( $\mu\text{g/g.s}$ ) calculado a partir de  $\text{CO}_2$  emitido.

A 350°C, el catalizador  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta una velocidad de consumo de carbonilla que supera a la de  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , mientras que el porcentaje de reducción de NOx es más bajo. A 450°C, la conversión de NOx es semejante para ambos, mientras que el consumo de carbonilla es más alto para el catalizador  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Se puede concluir, que el cobre es menos selectivo que el cobalto para la reducción de NOx con carbonilla. Este resultado había sido observado previamente para catalizadores soportados en carbón activado [13].

Con el objetivo de simplificar el método de activación del catalizador, se suprimió el tratamiento previo del catalizador (reducción en  $\text{H}_2$  a 500°C durante 2h) y los catalizadores únicamente se trataron en He hasta la temperatura de la reacción isoterma (catalizadores tratados). La Tabla 6 recoge los datos para los dos catalizadores. La omisión del tratamiento de reducción afecta a la conversión de los contaminantes de forma diferente según el catalizador empleado. Así, para  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , el porcentaje de reducción de NOx disminuye mientras que el consumo de carbonilla aumenta. Para el  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  la reducción de NOx no se modifica mientras que la oxidación de carbonilla también aumenta. Así, la omisión del tratamiento previo de reducción tiene un efecto positivo sobre el consumo de la carbonilla puesto que los óxidos metálicos pueden actuar como catalizadores de oxidación para la carbonilla [24,29-31]. En cuanto a la reducción de NOx, que depende del estado de oxidación del catalizador, el

catalizador más activo es el  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  puesto que es el que debe reducirse más fácilmente durante el tratamiento en He.

**Tabla 6:** Efecto del método de activación en la actividad de  $\text{KCo2/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  a  $450^\circ\text{C}$  en presencia  $\text{C}_3\text{H}_6$ .

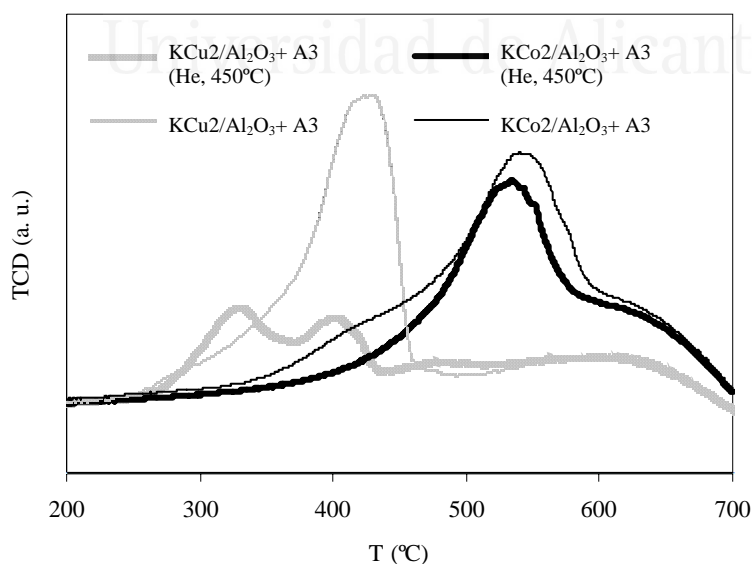
Catalizadores	% $\text{C}_3\text{H}_6$ <sup>1</sup>	% $\text{NO}_x$ <sup>2</sup>	C <sup>3</sup>
$\text{KCo2/Al}_2\text{O}_3$			
Reducido	32	80	170
Tratado	28	61	315
$\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$			
Reducido	20	79	228
Tratado	29	79	379

<sup>1</sup> Conversión de  $\text{C}_3\text{H}_6$  durante la primera hora de reacción.

<sup>2</sup> Porcentaje de reducción de  $\text{NO}_x$  durante la primera hora de la reacción.

<sup>3</sup> Velocidad de consumo de carbonilla ( $\mu\text{g/g.s}$ ) calculado a partir de  $\text{CO}_2$  emitido.

Para obtener información sobre el estado de oxidación de los catalizadores en las condiciones de reacción, se han realizado RTP- $\text{H}_2$  para las muestras, en presencia de carbonilla, antes y después del tratamiento en He a  $450^\circ\text{C}$  (Figura 7).



**Figura 7.** RTP- $\text{H}_2$  para los catalizadores  $\text{KCo2/Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$ : efecto del tratamiento térmico en He.

Se puede observar que solo una pequeña fracción de óxidos de cobalto se ha reducido durante el tratamiento, mientras que, la fracción de óxidos de cobre reducida por la carbonilla es mucho mayor. Este resultado justifica el comportamiento de los catalizadores tratados ya que, la reducción de NO<sub>x</sub> necesita la presencia del metal u óxidos metálicos parcialmente reducidos y la proporción de estas especies es mayor en los catalizadores basados en Cu [10-12].

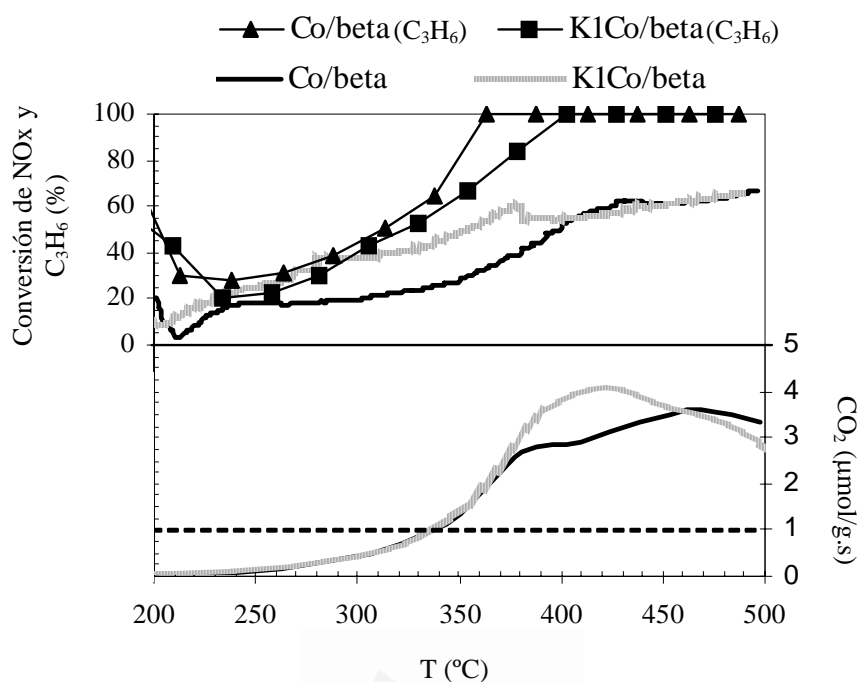
Se puede concluir que los dos catalizadores con mayor contenido en metales (KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) son efectivos para la eliminación de NO<sub>x</sub> y carbonilla en presencia de propeno en la corriente simulada de gases de motor diesel. El KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es el catalizador más efectivo puesto que combina una alta reducción de NO<sub>x</sub> y alta velocidad de consumo de carbonilla. La posible desactivación del catalizador debida a la pérdida del potasio durante la reacción ha sido descartada ya que, tras varios ciclos de reacciones isoterma a 450°C, el catalizador no muestra desactivación lo que confirma la estabilidad del potasio en las condiciones de reacción.

### **2.2.2 Catalizadores soportados en zeolita beta**

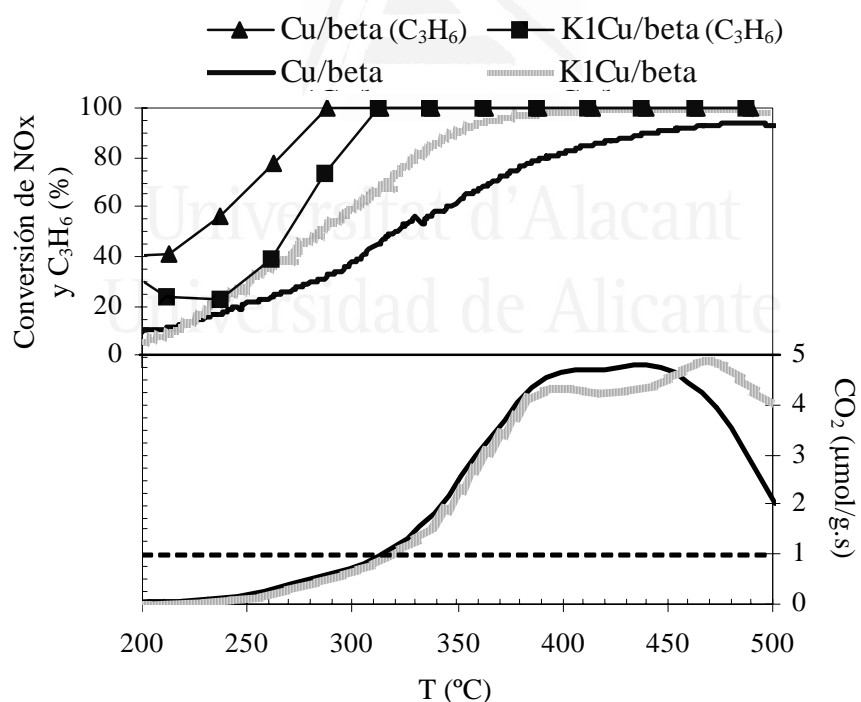
Considerando la efectividad como soporte de la zeolita beta para la reducción de NO<sub>x</sub> con propeno [9,28,32], se ha estudiado la actividad de catalizadores KCo y KCu soportados en esta zeolita. Para ello se han preparado dos series de catalizadores en los que se ha modificado el contenido en potasio [6] (ver Tabla 2), y además con fines comparativos se ha analizado la actividad de los catalizadores monometálicos [28]. En la Figura 8 se comparan los perfiles de RTP de los catalizadores bimetalicos con bajo contenido en potasio (K1Co/beta y K1Cu/beta) con los de catalizadores monometálicos. Se presenta el porcentaje de conversión de NO<sub>x</sub> y de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> y la evolución de CO<sub>2</sub> producido por el consumo de la carbonilla y propeno frente a la temperatura. La línea discontinua representa el valor estequiométrico de CO<sub>2</sub> correspondiente al 100% de conversión de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Se observa que la adición de una pequeña cantidad de potasio (<1%) aumenta la reducción de NO<sub>x</sub>. El aumento de la velocidad de consumo de carbonilla se observa a temperaturas elevadas: a T>370°C para catalizadores de Co y a T>450°C para los de Cu.



a)



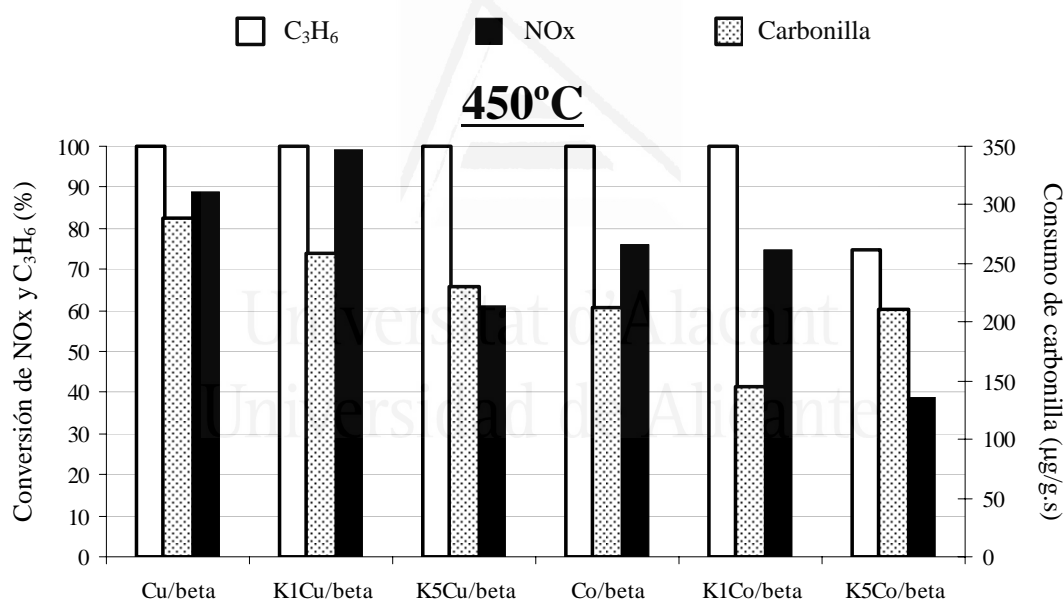
b)



**Figura 8.** Efecto del potasio en los perfiles de RTP: a) Co/beta y K1Co/beta; b) Cu/beta y K1Cu/beta. La línea discontinua indica el CO<sub>2</sub> estequiométrico correspondiente al 100% de la conversión del C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Como ya se observó en los catalizadores soportados en alúmina en presencia de  $C_3H_6$ , los catalizadores de cobre son más activos que los catalizadores de cobalto. Esta secuencia de actividad, que ha sido observada también en de- $NO_x$  HC-SCR [28], es consecuencia de que los precursores de cobre se reducen con más facilidad, en las condiciones de reacción, que los de cobalto [5,10-12]. En relación con el  $C_3H_6$  se observa que la temperatura para alcanzar el 100% de conversión es más alta en presencia de potasio lo que puede estar relacionado con la disminución de la acidez del soporte tras la adición de potasio [33,34].

Los datos de conversión de  $NO_x$ , de  $C_3H_6$  y de la velocidad de consumo de carbonilla durante la reacción isoterma a  $450^\circ C$  para los catalizadores monometálicos y bimetalógicos basados en cobalto y cobre se muestran en la Figura 9.

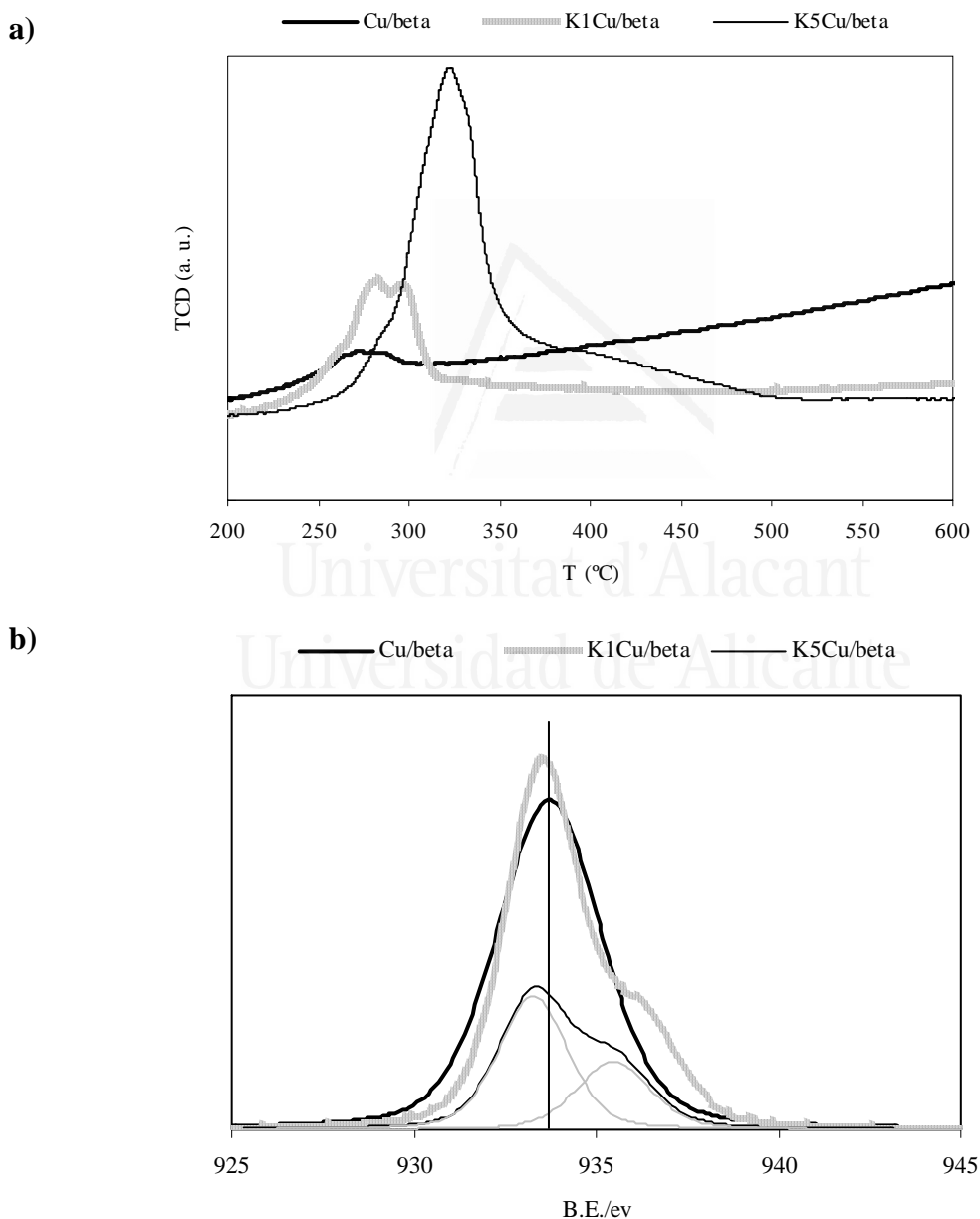


**Figura 9.** Actividad de los catalizadores bimetalógicos soportados en zeolita beta en la reacción isoterma a  $450^\circ C$ .

Todos los catalizadores presentan una elevada actividad para la conversión de  $NO_x$  con carbonilla a  $N_2$  y  $CO_2$  (productos mayoritarios de la reacción). Los datos muestran que la presencia de potasio tiene un efecto diferente en la actividad catalítica en función del catalizador y del contenido en potasio. La combinación KCu es de nuevo la más activa y para estos catalizadores, la adición de un pequeño porcentaje de potasio resulta efectiva ya que se aumenta la reducción de  $NO_x$  sin apenas modificar la

velocidad de consumo de carbonilla. La conversión de  $C_3H_6$  a  $450^\circ C$  no se ve, en general, modificada por la adición del potasio.

Con el objetivo de analizar la relación entre la actividad del catalizador y el contenido en potasio, se han caracterizado las dos series de catalizadores con varias técnicas (DRX, XPS y RTP- $H_2$ ). Como ejemplo, en la Figura 10 se presentan las curvas de RTP- $H_2$  (Figura 10.a) y los espectros de XPS (Figura 10.b) para la serie de catalizadores basados en Cu que son los más efectivos.



**Figura 10.** Caracterización de los catalizadores basados en cobre: a) Curvas de RTP- $H_2$ ; b) Espectro de XPS.

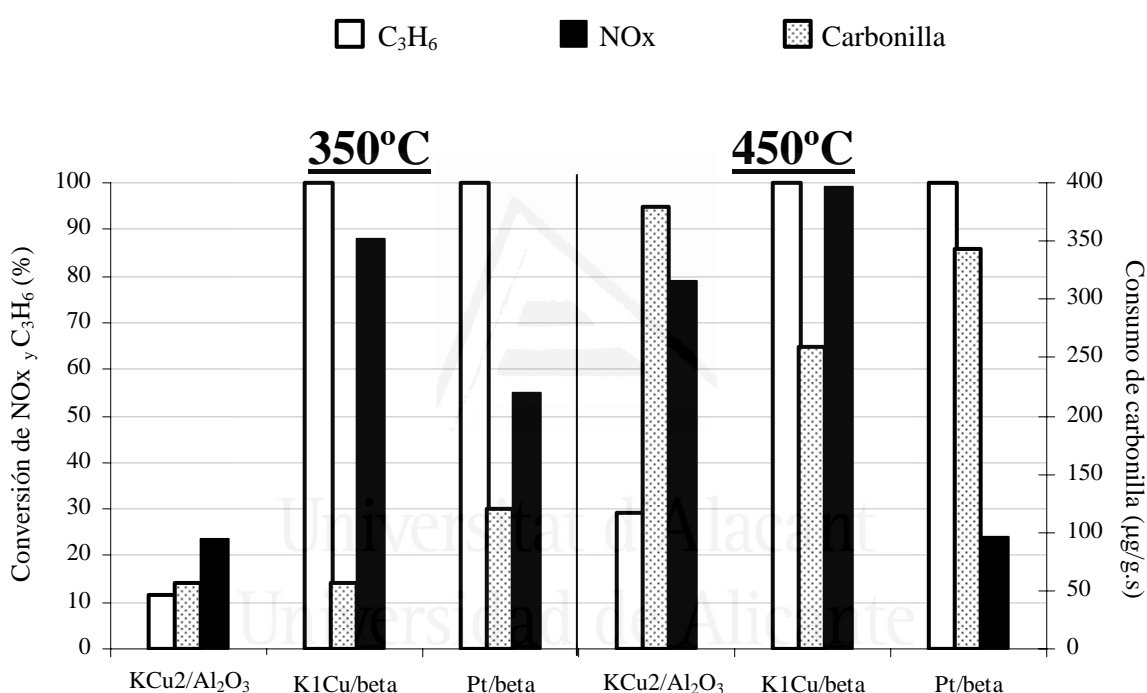
En la Figura 10.a se observa que para el catalizador monometálico el consumo de  $H_2$  muestra una banda ancha con un máximo poco definido a  $270^\circ C$  que corresponde a la reducción de especies de  $CuO$  (se descarta la presencia de nitratos de los datos de DRX y XPS). En presencia de potasio, la mayor intensidad de los picos de reducción indica que, como había sido previamente observado para los catalizadores soportados en carbón activado [14], este metal alcalino aumenta notablemente la reducibilidad del óxido de cobre. Sin embargo, en estos catalizadores bimetálicos el máximo del pico de consumo de  $H_2$  se desplaza hacia temperaturas más altas. Además, el catalizador K5Cu/beta, que presenta un consumo de  $H_2$  más elevado que el de K1Cu/beta, es el menos activo para la reducción de  $NO_x$ . Los datos de DRX y TEM indican que, el tamaño medio de partícula del  $CuO$  aumenta con el contenido en potasio [6]. Los espectros de XPS presentados en la Figura 10.b, permiten, tras la deconvolución de los picos, identificar en los catalizadores bimetálicos dos especies de cobre [28]. El pico principal a 933,6 eV corresponde a  $CuO$ , este pico se encuentra desplazado hacia B.E. más bajas debido a la interacción de  $Cu$  con un elemento electropositivo como el potasio. El segundo pico (de menos intensidad) a 936,0 eV se ha asignado a especies  $Cu^{2+}$  intercambiadas con el soporte (zeolita beta), o a especies de  $CuO$  con una interacción más fuerte con el soporte. Por otra parte, se observa que el aumento del contenido en potasio desplaza las señales de XPS a B.E. más bajas y aumenta la relación  $Cu^{2+}/CuO$ . La disminución de la intensidad de la señal de XPS para K5Cu/beta probablemente se debe a la gran cantidad de potasio empleada que puede cubrir las especies de cobre. Los resultados de XPS parecen explicar los resultados del RTP- $H_2$ , ya que las especies con mayor interacción con el soporte son más difícilmente reducibles. Finalmente, la disminución en la conversión de  $NO_x$  para el catalizador con mayor contenido en potasio (K5Cu/beta) debe estar relacionado con el aumento de las especies de  $Cu$  menos reducibles pero también con el aumento del tamaño de partícula e incluso con la menor accesibilidad de los gases reactivos a las partículas metálicas.

### ***2.2.3 Catalizadores bimetálicos frente a catalizadores de platino***

Como se comentó en la introducción, el platino es un catalizador muy efectivo para la oxidación de la carbonilla [35]. Así, se ha utilizado, como referencia, un catalizador Pt/beta por ser muy activo para el proceso de- $NO_x$  HC-SCR [9,32]. Se ha determinado la actividad del catalizador Pt/beta, en las mismas condiciones de reacción

utilizadas con los catalizadores bimetálicos. Así, se han llevado a cabo experimentos de RTP y reacciones isotermas a varias temperaturas (220-450°C) [5]. Se ha concluido que el catalizador Pt/beta no presenta ningún intervalo de temperatura en el que coincidan una elevada actividad para la reducción de NOx y un alto consumo de carbonilla.

En la Figura 11 se comparan, para los dos catalizadores más activos K1Cu/beta y KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los datos de actividad catalítica a 350°C y 450°C con los correspondientes al catalizador Pt/beta a las mismas temperaturas.

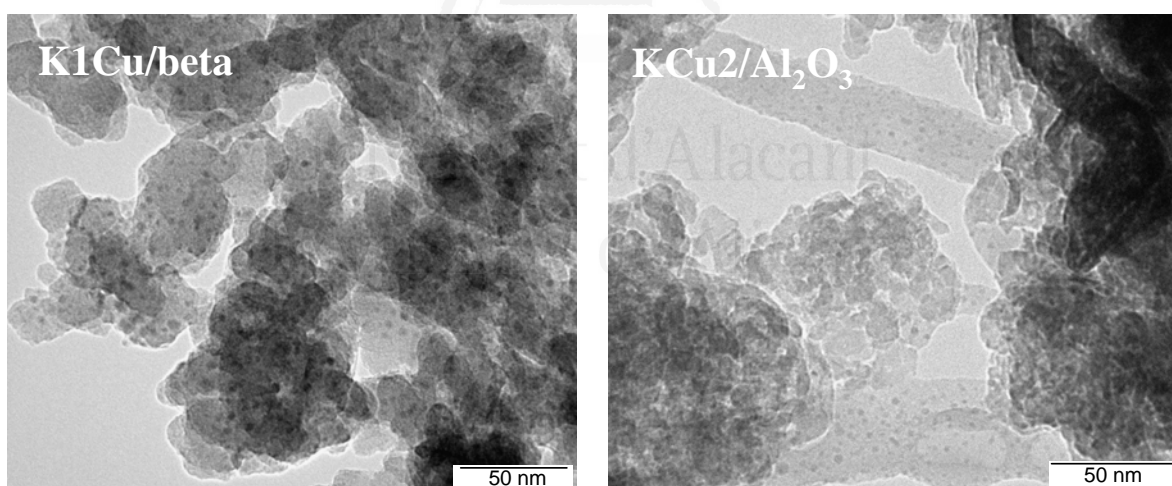


**Figura 11.** Actividad a 350°C y 450°C: catalizadores bimetálicos frente al catalizador Pt/beta.

En los catalizadores bimetálicos, la actividad para la eliminación de NOx y carbonilla aumenta con la temperatura. A 350°C, el catalizador K1Cu/beta presenta el porcentaje de conversión de NOx más elevado, sin embargo el consumo de carbonilla es inferior al del catalizador de platino. Para los catalizadores soportados en beta se alcanza el 100% de conversión de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> debido a la acidez del soporte. El catalizador KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta, a esta temperatura, la actividad más baja para la eliminación de

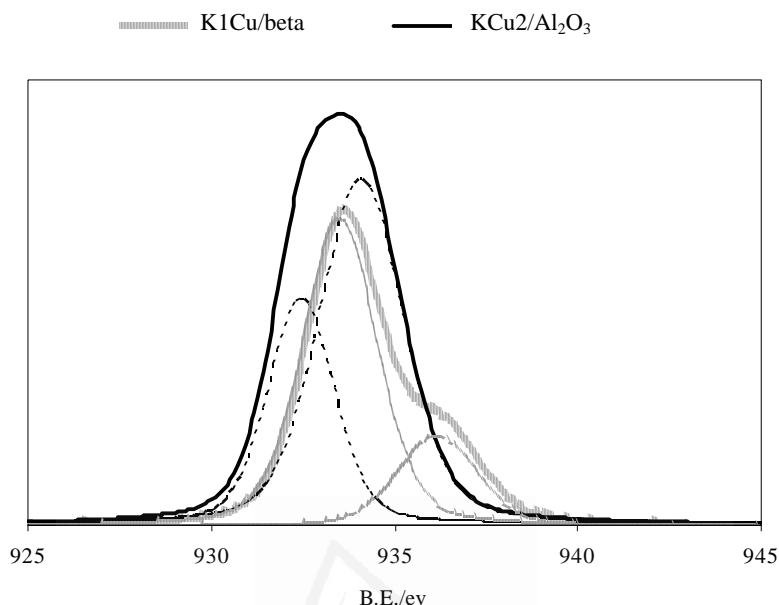
los tres contaminantes. A 450°C la actividad de los catalizadores bimetalicos aumenta, sobre todo en el catalizador  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  que alcanza el 80% de conversión de  $\text{NO}_x$  y una velocidad de consumo de carbonilla que es incluso más elevada que la de  $\text{Pt}/\text{beta}$ , con la ventaja adicional de que  $\text{N}_2$  y  $\text{CO}_2$  son los principales productos de reacción.

La caracterización de los catalizadores bimetalicos mediante TEM, DRX y XPS ayudan a entender el comportamiento catalítico observado. La Figura 12 presenta las imágenes de TEM para los catalizadores bimetalicos. De las imágenes se deduce que la distribución del cobre es homogénea en los dos casos. El  $\text{K1Cu}/\text{beta}$  presenta un tamaño de partícula algo mayor que el observado para  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . La relación atómica  $\text{Cu}/\text{O}$ , calculada a partir de los datos de XPS (Figura 13) es 0.018 para  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  y 0.012  $\text{K1Cu}/\text{beta}$  confirmando que la distribución del Cu es diferente en cada uno de los soportes.



**Figura 12.** Micrografías TEM para catalizadores  $\text{K1Cu}/\text{beta}$  y  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

El análisis de los espectros normalizados de XPS mostrados en la Figura 13 revela la presencia de dos especies de cobre en el catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$ .



**Figura 13.** Espectros de XPS para catalizadores  $\text{K1Cu/beta}$  y  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$

El pico a baja B.E. se ha atribuido a especies de  $\text{CuO}$  con una interacción con el soporte más débil y el pico a alta B.E. se ha asignado a  $\text{CuO}$  con una interacción con el soporte más fuerte. De la intensidad de los picos XPS, se puede deducir que el catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  presenta una mayor proporción de especies de  $\text{CuO}$  con una interacción más fuerte con el soporte. Este resultado permite interpretar los perfiles de reducción de los catalizadores en los que el pico de consumo de  $\text{H}_2$  aparece a una temperatura más alta para  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  que para  $\text{K1Cu/beta}$  (Figura 7 y 10). Así, la baja actividad mostrada para el catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  a  $350^\circ\text{C}$  (Figura 11) parece ser consecuencia de la menor reducibilidad del cobre a esa temperatura. A  $450^\circ\text{C}$ , este catalizador es el más activo porque ya se ha alcanzado su temperatura de reducción (Figura 7). Por el contrario, el catalizador  $\text{K1Cu/beta}$  presenta actividad a las dos temperaturas por que es más fácilmente reducible (ver Figura 10).

Entre los dos catalizadores bimetalicos seleccionados ( $\text{K1Cu/beta}$  y  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$ ), el  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  es el más efectivo puesto que muestra la velocidad de consumo de carbonilla más elevada, incluso mayor que la del catalizador  $\text{Pt/beta}$ , y una alta actividad para la reducción de  $\text{NO}_x$ . Además, el uso de alúmina como soporte presenta la ventaja de una elevada resistencia química, mecánica y térmica. La baja actividad del  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  para la conversión de  $\text{C}_3\text{H}_6$  no es, en principio, una desventaja significativa puesto que, en motores diesel, los hidrocarburos se emiten en bajas concentraciones. Finalmente, aunque en la bibliografía se ha descrito que el uso de catalizadores que contienen metales como Fe o Cu puede aumentar la velocidad de formación de dioxinas en presencia de cloruros [36,37], la ausencia de cloruros en los catalizadores preparados en este trabajo descarta esta posible desventaja.

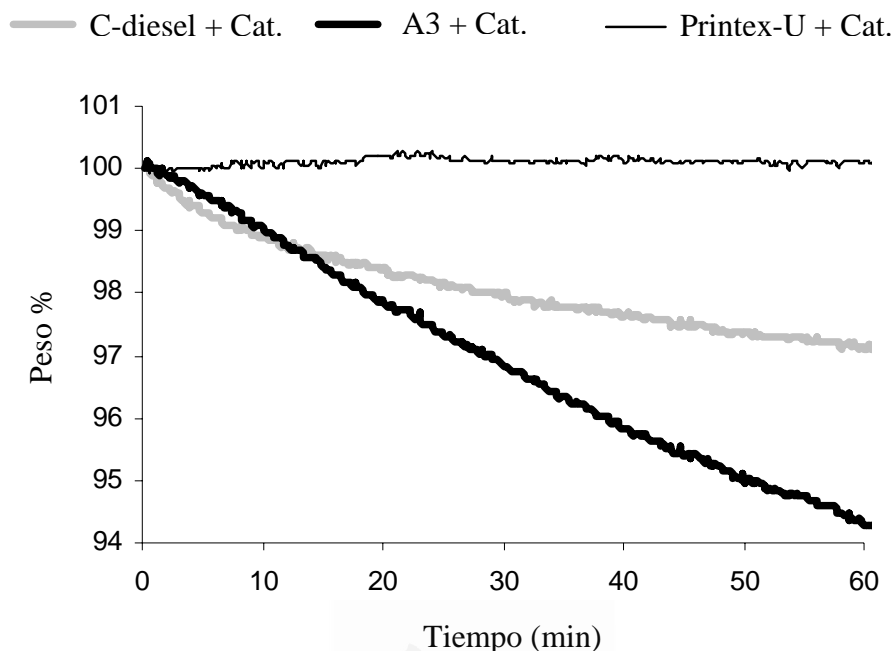
### 2.3 Estudio del efecto de las características de la carbonilla

En este apartado se resumen los resultados del último artículo de la memoria titulado “*Catalytic removal of  $\text{NO}_x$  and soot from diesel exhaust: Oxidation behaviour of carbon materials used as model soot*” (Anexo V).

El uso de una carbonilla modelo es útil para el estudio de los catalizadores en el laboratorio, sin embargo, en vistas a una posible aplicación en motores diesel el estudio del comportamiento del catalizador seleccionado se tiene que completar utilizando una carbonilla real y el flujo de gases procedentes de motores diesel.

En relación con el primer punto, en este trabajo se ha comparado la reactividad de tres carbonillas (A3, Printex-U, C-diesel) en varias atmósferas de reacción en presencia y en ausencia del catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  [9]. En la Figura 14 se muestra los perfiles de consumo de carbonilla a  $350^\circ\text{C}$ , obtenidos en una termobalanza utilizando una atmósfera de  $\text{NO}_x$ , para las tres muestras de carbonilla en presencia del catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$ .



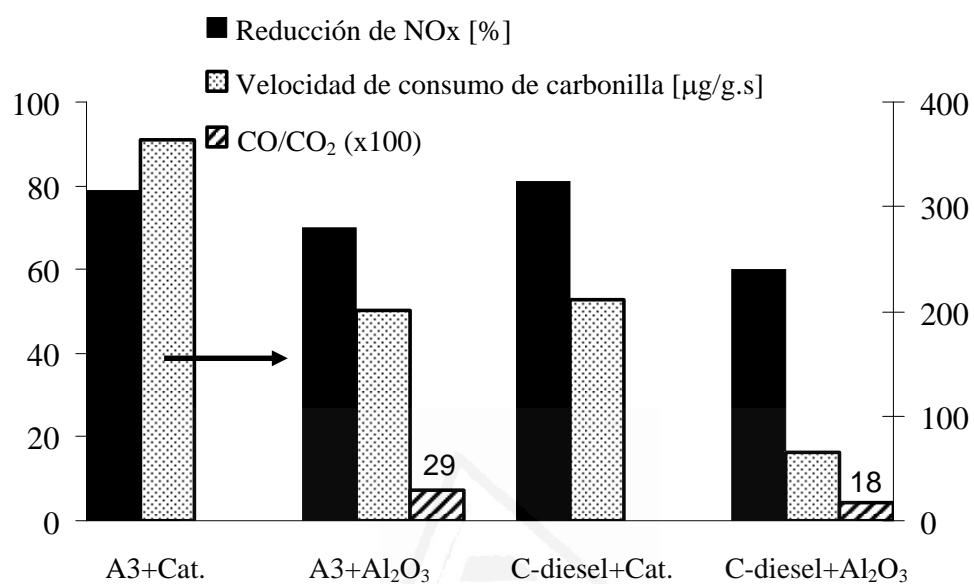


**Figura 14.** Curvas de actividad a 350°C en NO<sub>x</sub> para las tres carbonilla en presencia del catalizador obtenidos en termobalanza.

Como se esperaba, en base a la reactividad de las tres muestras (Figura 1), la muestra A3 presenta el consumo más elevado de carbonilla seguida por C-diesel y Printex-U que, prácticamente, no se consume a esta temperatura.

En la Figura 15 se comparan los datos de actividad a 450°C, obtenidos en el sistema experimental descrito en la Figura 2, para el carbonizado A3 (utilizado como carbonilla modelo en este trabajo) y para la carbonilla real (C-diesel). El catalizador  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  aumenta la reducción de NO<sub>x</sub> y la velocidad de consumo de carbonilla en los dos casos y, además, aumenta la selectividad hacia CO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> son los productos mayoritarios). Se observan, sin embargo, diferencias en el comportamiento de las dos carbonillas. A 450°C, en presencia del catalizador, las dos muestras presentan un porcentaje de reducción de NO<sub>x</sub> similar mientras que el consumo de carbonilla es mayor para A3 (debido a la mayor reactividad de este material carbonoso) que, también, presenta una relación CO/CO<sub>2</sub> superior a la de la carbonilla diesel. Por otra parte,

considerando la menor reactividad del C-diesel, la efectividad del catalizador  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  es mayor para la carbonilla real (C-diesel) que para la modelo (A3).



**Figura 15.** Actividad catalítica a 450°C para A3 y C-diesel

Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

### 3. Referencias

1. A. Setiabudi, M. Makkee and J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 43.
2. S. Müller, P. Burg, J. Starck, D. Cagniant, P. Magri, R. Gruber and J.M. Trichard, *Catal. Today* 119 (2007) 291.
3. A. F. Ahlström and C. U. I. Odenbrand, *Carbon* 27(1989) 475.
4. N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea and M.J. Illán-Gómez, *Catal. Comm.* 6 (2005) 263.
5. N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 261.
6. N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (2007) 262.
7. N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Topics in Catal.* 42 (2006) 277.
8. N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 75 (2007) 11.
9. J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, J.N. Rouzaud, A.R. Vaccaro, M.J. Illán-Gómez and C. Salinas-Martínez de Lecea, *J. Catal.* 218 (2003) 111.
10. M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 97.
11. M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano and C. Salina-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 976.
12. M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 10 (1996) 158.
13. M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 20(1999) 267.
14. M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano and C. Salinas Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 11.
15. A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 16 (2002) 569.
16. Z. Du, A.F. Sarofim and J.P. Longwell, in: J. Lahaye, P. Ehrburger (Eds.), *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, NATO ASI, Cadarache, France, 1991, p. 192.
17. R. Phillips, F.J. Vastola and P.L. Walker Jr., *Carbon* 8 (1970) 205.
18. A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Fuel* 76 (1997) 499.
19. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp69.html>
20. J.P.A. Neeft, M. Makkee, and J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J.* 64 (1996) 295.

21. J.P.A. Neeft, O.P. van Pruisen, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B.* 11 (1997) 365.
22. B.A.A.L. van Setten, M. Makke and J.A. Moulijn, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 43 (2001) 489.
23. C. Torre, M.F. Ribeiro, C. Henriques and F.R. Ribeiro, *App. Catal. B.* 13 (1997) 383.
24. C.A. Querini, L.M. Cornoglia, M.A. Ulla and E.E. Miró, *Appl. Catal. B.* 20 (1999) 165.
25. P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró and M.A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47.
26. B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B.* 28 (2000) 253.
27. [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com)
28. M.N. Debaagh, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M. Soussi and C. Salinas-Martínez de Lecea, *SECAT'03, Málaga, Spain, 2003*, p. 259.
29. G. Mul, J.P. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B.* 6 (1995) 339.
30. S. Wang and B.S. Haynes, *Catal. Commun.* 4 (2003) 591.
31. H. An, C. Kilroy and P.J. Ginn, *Catal. Today* 98 (2004).
32. A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B.* 58 (2005) 1.
33. S. Kureti, W. Weisweiler and K. Hizbullah, *Appl. Catal. B.* 43 (2003) 281.
34. K. Hizbullah, S. Kureti and W. Weisweiler, *Catal. Today* 95 (2004) 83.
35. A.P. Walker, R. Allansson, P.G. Blakeman, M. Lavenius, S. Erkfeld, H. Landalv, B. Ball, P. Harrod and D. Manning and L. Bernegger, *SAE Technical Paper 2003-01-0778*, 2003.
36. P.H. Taylor and D. Lenoir, *Sci. Total Environ.* 269 (2001) 1.
37. E. Finocchio, G. Busca and M. Notaro, *Appl. Catal. B* 62 (2005) 12.



## *Conclusiones*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



De los resultados presentados y discutidos se puede concluir que los catalizadores bimetalicos basados en la combinaciones KCu y KCo son efectivos para la eliminación de NOx con carbonilla en el intervalo de temperatura característico de las emisiones de motores diesel ( $250^{\circ}\text{C} < T < 450^{\circ}\text{C}$ ). En presencia de los catalizadores, aumenta la selectividad para la oxidación de la carbonilla con NOx frente a la gasificación con oxígeno y, además, disminuye la relación CO/CO<sub>2</sub> por lo que, los principales productos de reacción son CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>. La velocidad de consumo de carbonilla se puede incrementar optimizando el contenido en metales (K y Co o Cu) en el catalizador.

Del estudio del efecto del contacto entre la carbonilla y el catalizador se deduce que los niveles de reducción de NOx y la velocidad de consumo de carbonilla son más elevados con los catalizadores intrínsecos (catalizadores directamente incorporados a la carbonilla), puesto que, el catalizador esta en contacto directo con la carbonilla. En Las dos series de catalizadores utilizados (intrínsecos y soportados), la combinación KCo resulta ser la más efectiva lo que parece ser consecuencia de la mayor dispersión alcanzada por el cobalto.

En el caso de catalizadores soportados, el uso de alúmina y zeolita beta como soportes permite obtener catalizadores activos. La reducción de NOx y la velocidad de consumo de carbonilla aumentan cuando se mejora el contacto mediante la disminución de la relación carbonilla/catalizador. En presencia de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (hidrocarburo modelo) en la mezcla de reacción, aumenta la reducción de NOx, pero, la velocidad de consumo de la carbonilla disminuye debido a la capacidad reductora del propeno. En estas condiciones, los catalizadores basados en Cu, KCu1/beta y KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son los más efectivos para la eliminación de NOx y carbonilla siendo N<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> los productos mayoritarios de la reacción. La mayor reducibilidad del cobre en las condiciones de reacción (presencia de propeno y carbonilla) explica su mayor actividad.

El estudio de las propiedades de los catalizadores basados en cobre, indica que el soporte determina la dispersión y la reducibilidad de las especies metálicas. El catalizador más efectivo a 450°C es el KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puesto que presenta la velocidad de consumo de carbonilla más alta y un elevado porcentaje de reducción de NOx. El uso de alúmina como soporte presenta la ventaja de una elevada resistencia química, mecánica y térmica.



El catalizador Pt/beta, no es efectivo para la eliminación de NOx y carbonilla puesto que no presenta ningún intervalo de temperatura en el que coincidan una elevada actividad para la reducción de NOx y un alto consumo de carbonilla. A 450°C, el catalizador KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más efectivo para la oxidación de carbonilla con NOx que el catalizador Pt/beta.

Las propiedades del material carbonoso (microestructura, análisis elemental, contenido y composición de las cenizas) determinan su reactividad en oxígeno y en NOx. En presencia de NOx, las dos carbonillas modelo estudiadas representan el límite superior (A3) e inferior (Printex-U) de reactividad respecto a la carbonilla real (C-diesel). El catalizador seleccionado KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es más efectivo cuando se usa la carbonilla real.



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante

## *Anexos*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



## *Anexo I*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# Bimetallic catalysts for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel engine exhaust: A preliminary study using intrinsic catalysts

N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez \*

*Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, P.O. Box 99, Alicante 03080, Spain*

Received 24 September 2004; accepted 1 February 2005

Available online 26 February 2005

## Abstract

The activity of two bimetallic catalysts (KCu and KCo) for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot, pollutants in diesel engine exhaust, has been studied. The metals used as catalysts have been directly incorporated to a model soot, simulating the presence of metals, coming from the diesel fuel additives in the soot. Using 600 ppm NO, 5% O<sub>2</sub> in He, Temperature Programmed Reaction (TPR) and isothermal reaction have been carried out. At temperatures higher than 250 °C, the use of bimetallic catalysts notably increase the rate of NO<sub>x</sub> reduction with soot with 100% selectivity to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Among the two bimetallic catalysts tested, KCo is the most active, achieving the total NO<sub>x</sub> reduction, to N<sub>2</sub>, at 350 °C with the highest soot consumption rate. © 2005 Elsevier B.V. All rights reserved.

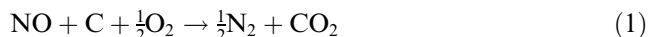
## 1. Introduction

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) are one of the most harmful pollutants evolved by petrol and diesel engine vehicles, the main mobile anthropogenic source. These gaseous compounds are involved in two serious pollution problems affecting atmosphere, that is, acid rain and urban smog. Consequently, its control is one of the greatest challenges of the XXI century society [1].

Now days, the TWC (three way catalysts) efficiently decreases NO<sub>x</sub>, CO and hydrocarbons levels in post-combustion gases from petrol engines. Thus, at the present, the goal is the search of an efficient system to decreases the levels of the main contaminants emitted by diesel vehicles. The Selective Catalytic Reduction (SCR) of NO<sub>x</sub> using different reduction agent (HC, NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>) seems to be the most promising option [2]. In addition to NO<sub>x</sub>, diesel engines generate, large amounts of particles (mainly soot), whose carcinogenic

effect has been recently accepted [3]. Soot can be eliminated from exhaust diesel engine using particles traps, however, the continuous regeneration of the trap is still being problematic [3].

An ideal system would be able to simultaneously eliminate NO<sub>x</sub> and soot using a catalytic system. In this way, it is well known that carbonaceous materials can reduce NO<sub>x</sub>, even in the presence of an excess of oxygen (conditions similar to that of the diesel engines exhaust). As consequence, soot would be a promising alternative to reduce NO<sub>x</sub> [4–6]:



However, from a real point of view, the NO<sub>x</sub>/soot reaction has to be effective in temperature window of the exhaust diesel engine (150–450 °C). To achieve this purpose, the use of catalysts is required [7–9]. Based on previous studies, using activated carbon supported metallic catalysts [10,11], potassium bimetallic catalysts should effectively decrease the temperature for the above described reaction. In special, KCu and KCo seem to be the most interesting because, at low temperatures

\* Corresponding author. Tel.: +34 965 903 975; fax: +34 965 903 454.  
E-mail address: [illan@ua.es](mailto:illan@ua.es) (M.J. Illán-Gómez).

(300 °C), they combine a high capacity for NO<sub>x</sub> reduction with a considerable consumption of carbonaceous material.

Thus, the aim of this paper is to study the activity of two bimetallic catalysts, KCu and KCo, for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot in the presence of oxygen, with experimental conditions chosen to simulate diesel exhaust conditions.

## 2. Experimental

A charcoal (C), prepared from a Spanish high-volatile A bituminous coal by pyrolysis (N<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h), has been used as model soot.

The catalysts have been prepared by direct incorporation of metals to the model soot (intrinsic catalysts), in order to simulate the presence of metals, coming from the diesel fuel additives, in the soot. The metals have been introduced, sequentially, by excess-solution impregnation, using aqueous metal nitrate solutions (10 ml/g of support) of the appropriate concentration to obtain the required metal content (5 wt% or 10 wt%). Afterwards, the solution mixture was exposed to an air flow to evaporate the water and, then, dried in an oven at 110 °C during 12 h. Before reaction, the samples were submitted to a heat-treatment in He until 500 °C, in order to simulate the generation of soot, in the presence of metallic additives, in a diesel engine.

The metals content of the catalysts was determined by ICP (Perkin–Elmer, Optimal 3000). For this purpose, the metals have been extracted from the samples by refluxing them in diluted HCl for 8 h. Table 1 shows the nomenclature and the metals content of the samples.

The reducibility of the catalysts has been determined by Temperature Programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>). The TPR-H<sub>2</sub> was performed in an automatic apparatus (Pulse Chemisorb 2705; Micromeritics) equipped with a thermal conductivity detector. 100 mg of the fresh and heat-treated samples (He, 500 °C) were submitted to a heating rate of 10 °C/min up to 900 °C in a flow (60 ml/min) of a gas mixture of 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

The NO<sub>x</sub>/soot reaction was carried out, at atmospheric pressure, in a quartz-tube fixed-bed reactor. The feed consists of a gas mixture containing 600 ppm NO and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He. The amount of sample and the total flow rate were maintained constant,

500 mg and 100 ml/min, respectively. The outlet gases were continuously analyzed with a chemiluminescence NO–NO<sub>2</sub> analyzer (Signal 4000VM) and discontinuously analyzed by a gas chromatograph (HP 6890 Plus Series), equipped with a thermal conductivity detector, using two serial columns (Porapak Q 80/100, for separation of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) and Molecular Sieve 13X for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO) joined by a six-way valve. Two types of experiment were carried out: (i) Temperature-Programmed Reaction (TPR), consisting in a heating at 2 °C/min up to 500 °C, and (ii) isothermal reaction at 350 °C for 4 h.

## 3. Result and discussion

### 3.1. Characterization of catalysts

It is generally assumed that the NO<sub>x</sub> reduction with carbon follows a redox mechanism where the oxidation state of the catalyst, in reaction conditions, determines the catalysts activity. Thus, to be active, the catalysts have to be in a reduced state able to participate in the redox cycle [12–14]. As was previously described, the samples were submitted, before reaction, to a “in situ” heat-treatment in helium in order to simulate the generation of soot, in the presence of additives. Considering the reductant properties of soot [10,11], the formation of the metal reduced species (active species) has to take place during this treatment. In order to confirm this point, the TPR-H<sub>2</sub> curve of fresh and heat-treated samples (He, 500 °C) (HT) have been obtained. Fig. 1(a) shows the TPR-H<sub>2</sub> curves for KCo catalysts. For fresh samples, the presence of H<sub>2</sub>-consumption peaks at different temperatures seems to be related with the heterogeneity of the sample due to the presence of different metallic species (oxide and/or nitrate), different oxidation state and/or different particle size. For heat-treated samples, a simpler TPR-H<sub>2</sub> curve is obtained because the lower temperature H<sub>2</sub>-consumption peaks are not observed. This fact indicates that a fraction of the metallic species (the easier reducible ones) have been reduced by soot during heat treatment. On the other hand, Fig. 2(b) shows the TPR-H<sub>2</sub> curves for KCu catalysts. For fresh samples, the TPR-H<sub>2</sub> curve shows a peak centered at 400 °C. The absence of this peak in heat-treated samples reveals that most of the metallic species have been reduced during heat-treatment. The characterization of heat-treated samples by XRD (see Section 3.2.2) reveals the presence of metal reduced species for KCu catalysts (Cu and Cu<sub>2</sub>O have been identified).

### 3.2. Catalytic activity for NO<sub>x</sub> reduction by soot

In order to determine the effectiveness of the catalysts for NO<sub>x</sub> reduction by soot, two types of reaction have been carried out:

Table 1  
Nomenclature and metal content

Samples	% <sup>a</sup> K/M
KCu1/C	5/2
KCu2/C	10/3
KCo1/C	4/3
KCo2/C	8/5

<sup>a</sup> wt%, M = Cu or Co.

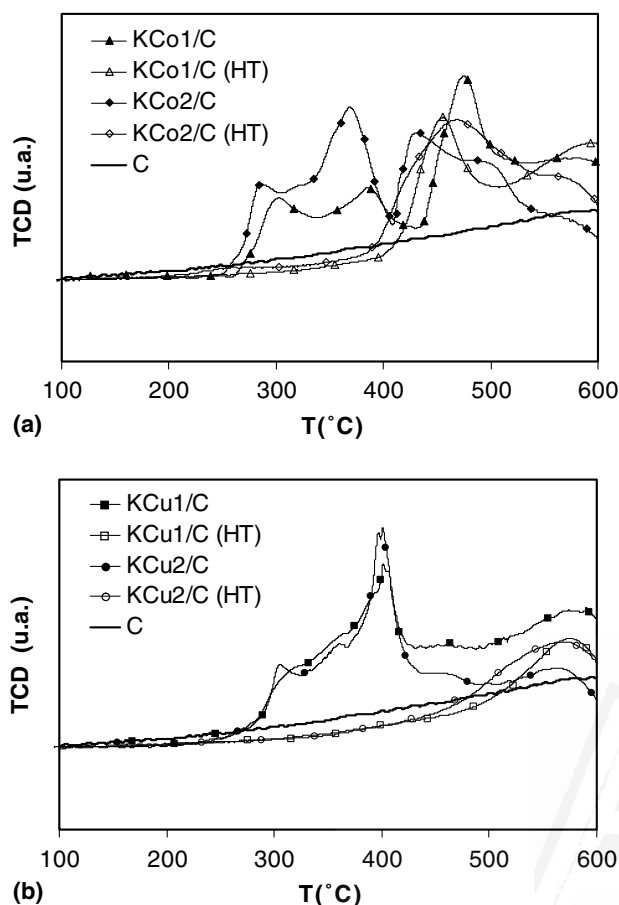


Fig. 1. TPR-H<sub>2</sub> curves of fresh and heat-treated samples (He, 500 °C): (a) KCo and (b) KCu. Experimental conditions: gas mixture composition: 5% H<sub>2</sub> in He, total flow 60 ml/min and sample amount: 100 mg.

- (i) Temperature-Programmed Reaction (TPR), which gives information about the catalyst activity in a wide range of temperatures and allows determine the most suitable one for developing the isothermal studies.
- (ii) Isothermal reactions, at the selected temperature according to the results of the TPR, which give information about the temporal stability of the catalysts.

### 3.2.1. Temperature Programmed Reaction (TPR)

Fig. 2 shows the evolution of the %NO<sub>x</sub> reduction curves and the CO<sub>2</sub> emission versus temperature, from 200 °C to 500 °C, during the TPR experiments. At temperatures lower than 200 °C (not shown), the absence of reaction products indicates that NO<sub>x</sub> is only being adsorbed. This phenomenon is also observed in the absence of metals, but, a higher NO<sub>x</sub> adsorption capacity is shown when catalysts are present. In Fig. 2(a), it is observed that the percentage of NO<sub>x</sub> reduced increases with temperature. In this range of temperature (200–500 °C), the concomitant emission of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (the main reac-

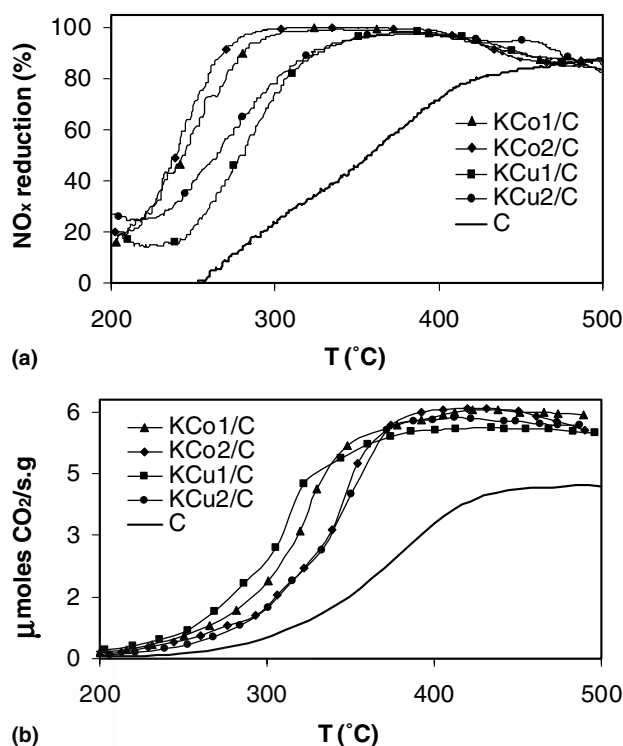


Fig. 2. TPR curves: (a) NO<sub>x</sub> reduction and (b) CO<sub>2</sub> evolution. Experimental conditions: feed composition: 600 ppm NO, 5% O<sub>2</sub> in He, total flow 100 ml/min and sample amount: 500 mg.

tion products, see reaction (1)), indicates that the reaction of NO<sub>x</sub> with soot is taking place. The amount of CO generated during reaction, in the experimental conditions used in this work, indicates that the partial oxidation of soot is not a significant reaction. This observation is in agreement with previous published results where it was concluded that the presence of potassium decreases notably the amount of CO coming from partial oxidation of carbonaceous materials [15–17].

Note that all catalysts are active for the reaction because both NO<sub>x</sub> reduction percentage (Fig. 2(a)) and soot consumption (followed by CO<sub>2</sub> evolved, Fig. 2(b)) are higher than that observed for raw soot (C). The KCo combination is the most active, being able to achieve the total NO<sub>x</sub> reduction, with a high soot consumption, at approximately 300 °C. Kureti et al.'s [8] catalysts show activity in a similar temperature region. Finally, the metal content seems not to affect, significantly, the catalysts activity.

On the other hand, focus the attention at temperature higher than 350 °C, note that the NO<sub>x</sub> reduction percentage shows a slight decrease meanwhile the consumption of soot is hold due to the direct combustion with oxygen. Thus, the selected temperature to compare the activity of the two series of catalysts in isothermal reaction was 350 °C, because allows to achieve the highest level of NO<sub>x</sub> reduction with a high level of soot consumption.



### 3.2.2. Isothermal reaction

Fig. 3 shows the results obtained for isothermal reaction at 350 °C. The NO<sub>x</sub> reduction curves (Fig. 3(a)) show very high activity and no deactivation for KCo catalysts, while KCu partly deactivated with time on stream as widely observed for the model soot without catalysts. The corresponding soot consumption rates, in  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{initial soot}} \cdot \text{s}$ , obtained from the CO<sub>2</sub> evolution data, (Fig. 3(b)) are considerably high for all catalysts. On the other hand, it is observed that for KCo catalysts, metal content does not affect noticeably the behavior of catalysts in terms of NO<sub>x</sub> reduction, mean-

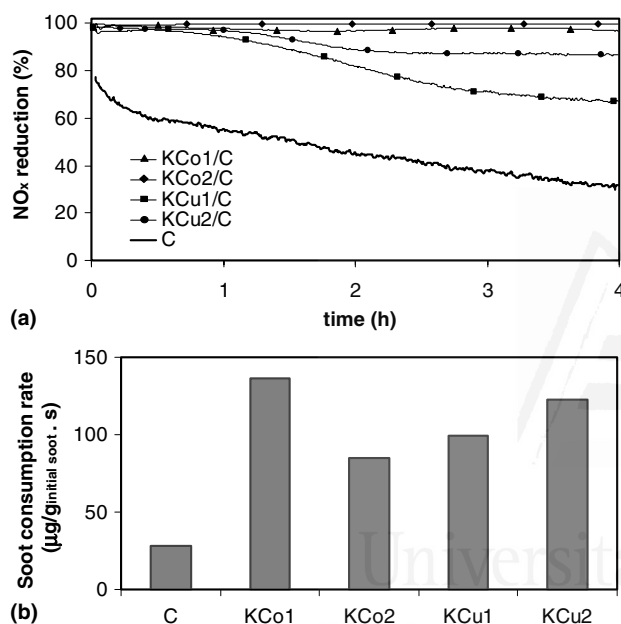


Fig. 3. Reaction data at 350 °C: (a) %NO<sub>x</sub> reduction curves and (b) soot consumption rates. Same experimental conditions as Fig. 2.

while the soot consumption rate decreases with metal content, probably due to a decrease of catalyst-soot contact area.

It has to be emphasized the behavior of KCo1/C sample, with a total reduction of NO (to N<sub>2</sub>) and a high soot consumption rate which is in the range of diesel engine exhaust emissions [18]. It is remarkable that, using KCo1/C sample, the NO<sub>x</sub> is fairly reduced to innocuous N<sub>2</sub> solving the problem of “NO slip” which is the main disadvantage of most of the current catalysts used for soot oxidation [18–27].

Considering the TPR results (see Fig. 2) and the temperature window of the exhaust diesel engine (150–450 °C), sample KCo1/C has been tested at 450 °C. In agreement with NO<sub>x</sub>-TPR curve (Fig. 2(a)), the NO<sub>x</sub> reduction only decreases from 98% to 91%, meanwhile the soot consumption rate is not appreciably modified. Additionally, the space velocity has been duplicated by decreasing the sample amount to 250 mg. No significant changes in both NO<sub>x</sub> reduction percentage and soot consumption rate were observed at 450 °C. This result clearly confirms that the KCo catalyst could be a promising alternative to be used in real conditions. In this sense, more work is needed to investigate the effect of other gases (steam, SO<sub>2</sub>, hydrocarbons) present in real exhaust diesel engine.

Finally, to obtain information about the metal species present before reaction (heat-treated samples (HT)) and during reaction (used samples (U)), both heat-treated and used samples have been studied by X-Ray Diffraction. Fig. 4 reports, as an example, the XRD profiles corresponding to the higher metal content samples (KCu2/C and KCo2/C). First, a peak at around 26°, assigned to SiO<sub>2</sub> coming from the quartz wool used in the reactor, is observed for all samples. For heat-trea-

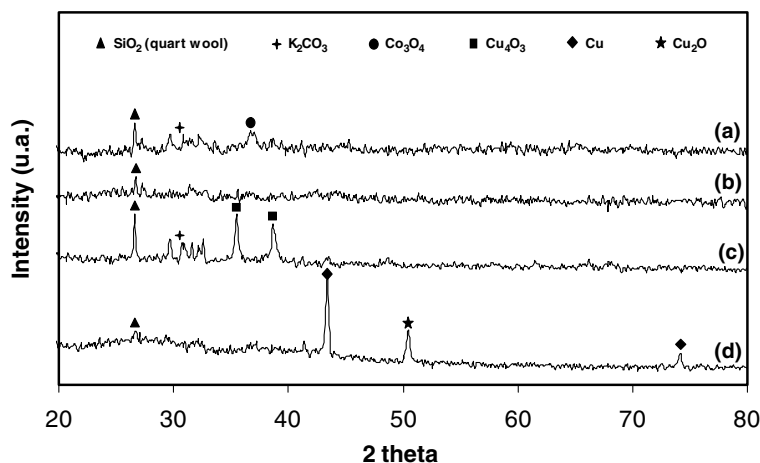


Fig. 4. XRD profiles for heat-treated (He, 500 °C) (HT) and used (U) samples: (a) KCu2/C (U), (b) KCu2/C (HT), (c) KCo2/C (U) and (d) KCo2/C (HT).

ted samples, only KCu<sub>2</sub>/C shows XRD peaks corresponding to Cu and Cu<sub>2</sub>O that confirms the reduction during heat-treatment. The absence of XRD peaks for KCo<sub>2</sub>/C sample reveals the small size of metal species (lower than the detection limit of the technique,  $\phi < 5$  nm). On the other hand, for used samples, XRD peaks are observed for both KCu<sub>2</sub>/C and KCo<sub>2</sub>/C allowing identify the presence of metal oxides with intermediate oxidation state, Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> for KCu<sub>2</sub>/C and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> for KCo<sub>2</sub>/C, formed during reaction. This finding confirms that the transition metal participates in a redox cycle during reaction [12–14]: a reduced metal species is oxidized by NO<sub>x</sub> and, the cycle is closed when this oxidized species is reduced again by soot generating the corresponding oxidation products (mainly CO<sub>2</sub>). In addition, for all used samples peaks assignable to potassium carbonate are observed. The formation of potassium carbonate during the NO<sub>x</sub> reduction with carbon has been previously observed [28]. In an atmosphere containing CO<sub>2</sub>, potassium will be form carbonate species.

#### 4. Conclusions

The use of bimetallic catalysts KCo and KCu notably increases the rate of NO<sub>x</sub> reduction with soot at temperatures higher than 250 °C.

KCo catalyst presenting high dispersion is very effective producing the almost complete reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> at 350 °C. The soot consumption rate could be improved by using the optimum catalysts content. Co species with intermediate oxidation state are present probably as consequence of the redox reaction mechanism.

KCu catalyst deactivates with time on stream possibly due to the larger particle size of Cu species.

Therefore, KCo could be considered as a promising catalyst to develop in order to achieve the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel engines exhaust.

#### Acknowledgments

The authors thank the financial support to Spanish Government (MCYT) (PPQ2002-01025) and N.N. thanks her Thesis grant to MAE-AECI.

#### References

- [1] A. Fritz, V. Pitchon, *Appl. Catal. B* 13 (1997) 1.
- [2] V.I. Pärulescu, P. Grange, B. Delmon, *Catal. Today* 46 (1998) 233.
- [3] B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.* 43 (4) (2001) 489.
- [4] H. Yamashita, H. Yamada, A. Tomita, *Appl. Catal.* 78 (1991) L1.
- [5] H. Yamashita, A. Tomita, *Energy Fuels* 7 (1993) 85.
- [6] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, J.M. Calo, *Energy Fuels* 7 (1993) 146.
- [7] S. Xiao, K. Ma, X. Tang, H. Shaw, R. Pfeffer, J.G. Stevens, *Appl. Catal. B* 32 (2001) 107.
- [8] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 281.
- [9] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, *Catal. Today* 93 (2004) 839.
- [10] M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 267.
- [11] M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 25 (2000) 11.
- [12] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 97.
- [13] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 976.
- [14] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 10 (1996) 158.
- [15] A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 16 (2002) 569.
- [16] Z. Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, in: J. Lahaye, P. Ehrburger (Eds.), *Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity*, NATO ASI, Cadarache, France, 1991, p. 192.
- [17] R. Phillips, F.J. Vastola, P.L. Walker Jr., *Carbon* 8 (1970) 205.
- [18] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 28 (2000) 253.
- [19] E.E. Miró, F. Raveli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, *Catal. Today* 53 (1999) 631.
- [20] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 165.
- [21] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, *Chem. Eng. J.* 95 (2003) 47.
- [22] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 159.
- [23] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Catal. Today* 60 (2000) 43.
- [24] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, *J. Catal.* 220 (2003) 424.
- [25] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, *Appl. Catal. B* 41 (2003) 397.
- [26] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, *Comb. Sci. Tech.* 153 (2000) 325.
- [27] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 50 (2004) 185.
- [28] A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Fuel* 76 (1997) 499.



## *Anexo II*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# Potassium–copper and potassium–cobalt catalysts supported on alumina for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel engine exhaust

N. Nejar, M.J. Illán-Gómez \*

*Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, P.O. Box. 99, 03080 Alicante, Spain*

Available online 16 June 2006

## Abstract

This paper deals with the activity of bimetallic potassium–copper and potassium–cobalt catalysts supported on alumina for the reduction of NO<sub>x</sub> with soot from simulated diesel engine exhaust. The effect of the reaction temperature, the soot/catalyst mass ratio and the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> has been studied. In addition, the behavior of two monometallic catalysts supported on zeolite beta (Co/beta and Cu/beta), previously used for NO<sub>x</sub> reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, as well as a highly active HC-SCR catalyst (Pt/beta) has been tested for comparison. The preliminary results obtained in the absence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> indicate that, at temperatures between 250 and 400 °C, the use of bimetallic potassium catalysts notably increases the rate of NO<sub>x</sub> reduction with soot evolving N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as main reaction products. At higher temperatures, the catalysts mainly favor the direct soot combustion with oxygen. In the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, an increase in the activity for NO<sub>x</sub> reduction has been observed for the catalyst with the highest metal content. At 450 °C, the copper-based catalysts (Cu/beta and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show the highest activity for both NO<sub>x</sub> reduction (to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) and soot consumption. The Pt/beta catalyst does not combine, at any temperature, a high NO<sub>x</sub> reduction with a high soot consumption rate.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Diesel; Soot; NO<sub>x</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; Bimetallic; Pt; K; Cu; Co

## 1. Introduction

Over the past decade, the diesel technology has tremendously advanced and, as a result, diesel sales are growing, especially in Europe. Even the potential global warming benefits from diesel vehicles, diesel engines are a significant source of both NO<sub>x</sub> and particulate matter (PM) and contribute to ozone, PM and NO<sub>2</sub> air pollution problems. Related to this fact, the legislation has become more stringent and, in order to meet emission standards in Europe and the United States, the use of after-treatment methods will be required as the diesel engine modifications are not sufficient. It is estimated that nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) emissions must be reduced by more than 90% from engine-out levels in the 2005–2010 time frame. The particulate matter (soot) emissions also must be reduced by 80–90% within that time frame [1,2].

For the removal of NO<sub>x</sub> from automobile exhaust so far two procedures are mainly examined worldwide, i.e. the classical selective catalytic reduction (SCR) and the selective catalytic reduction by hydrocarbons (HC-SCR).

In the SCR technology, nitrogen oxides are selectively reduced by ammonia into nitrogen over TiO<sub>2</sub>-supported V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/WO<sub>3</sub> catalysts [3,4]. The required reducing agent, ammonia, can be produced “on board” by thermal decomposition, for example, of urea, that must be carried in an additional tank or by the production of ammonia in a special NH<sub>3</sub> generator [5] that is filled with solid ammonium carbamate. Contrary to that, in the HC-SCR procedure nitrogen oxides are reduced by hydrocarbons over platinum catalysts [6]. In this process hydrocarbons can be generated from the fuel, and therefore no additional tank for its storage is required. However, the NO<sub>x</sub> reduction takes place with smaller conversion and lower nitrogen selectivity than in NH<sub>3</sub>-SCR. Huge quantities of the unwanted greenhouse gas N<sub>2</sub>O are also formed.

The particulate emission, particularly soot, can be removed substantially by the application of soot filters, which can work efficiently in the CRT-system (continuously regenerating trap).

\* Corresponding author. Tel.: +34 965 903 975; fax: + 34 965 903 454.

E-mail address: [illan@ua.es](mailto:illan@ua.es) (M.J. Illán-Gómez).

The soot is separated on the filters and later on oxidized by NO<sub>2</sub> to CO<sub>2</sub> whereby the nitrogen dioxide (NO<sub>2</sub>) is reduced into nitric oxide (NO). In this process NO<sub>2</sub> is produced by oxidation of nitric oxide (NO) in the feed gas over a platinum catalyst. Considering the overall NO<sub>x</sub> reactions there is no removal of nitrogen oxides.

A possible way for removal of nitrogen oxides and soot from diesel exhaust gas, based on the well known capability of carbonaceous materials for NO<sub>x</sub> reduction, it is the simultaneous catalytic conversion of both components [7–19]. In this reaction, NO<sub>x</sub> is reduced by soot forming N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

Recently, we reported that KCo and KCu directly incorporated into soot (called intrinsic catalysts), thereby simulating diesel fuel additives, are promising catalysts for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot due to their high activity and selectivity towards N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> [20]. However, the potential health hazards due to catalysts that escape into the vehicle exhaust are well known. As a consequence, the use of fuel additives has to be avoided.

Bearing in mind the situation described above, this paper deals with the activity of KCu and KCo catalysts supported on alumina for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from simulated diesel engine exhaust. The effect of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, as model hydrocarbon, has been analyzed. In addition, two monometallic catalysts supported on zeolite beta (Co/beta and Cu/beta), previously used for NO<sub>x</sub> reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [21], as well as a highly active de-NO<sub>x</sub> HC-SCR catalyst (Pt/beta) [22] were tested for comparison.

## 2. Experimental

A charcoal (C), prepared from a Spanish high-volatile A bituminous coal by pyrolysis (N<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h), was used as a model soot. Its elemental analysis, ash content on a dry basis, average particle size and BET surface area are given in Table 1.

To obtain the alumina-supported KCu and KCo catalysts, the respective metals were deposited onto the alumina support (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, supplied by Across 99.9%, *S*<sub>BET</sub> = 90 m<sup>2</sup>/g) by excess solution impregnation, using aqueous metal nitrate solutions (10 ml/g of support) of the appropriate concentration to obtain the required metal content (5 or 10 wt.%). Afterwards, the solution mixture was exposed to an air flow to evaporate the water and, then, dried in an oven at 110 °C for 12 h. Subsequently, the catalysts were calcined in air at 500 °C for 2 h. The metal contents of the catalysts were determined by ICP (Perkin–Elmer, Optimal 3000). For this purpose, the metals were extracted from the catalysts by refluxing in diluted HCl for 8 h. Table 2 gives the nomenclature and the metal contents of the bimetallic catalysts.

The Co/beta and Cu/beta catalysts (4 wt.% of Co and 3 wt.% of Cu, respectively) were also prepared by excess solution

Table 2

Nomenclature and metal contents of the potassium-bimetallic catalysts supported on alumina

Catalysts	K/M (M = Cu or Co) (wt.%)
KCu1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5/3
KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7/4
KCo1/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4/2
KCo2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5/5

impregnation, whereas the Pt/beta catalyst was obtained by ion exchange: A 3 × 10<sup>−4</sup> M aqueous solution of the metal precursor ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) was used and, after successive ion-exchange experiments (at 20 °C for 18 h), a catalyst with 1 wt.% platinum was obtained. The exchanged zeolite was filtered, washed with de-ionized water and dried at 110 °C for 12 h, calcined at 550 °C during 5 h using a 5 °C/min heating rate and finally reduced at 350 °C in pure H<sub>2</sub> atmosphere for 8 h. The parent zeolite NH<sub>4</sub>-beta was supplied by Zeolyst (CP814E) with a molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratio of 25 and a total surface area of 680 m<sup>2</sup>/g. More details on the preparation and characterization of these catalysts can be found elsewhere [21,22].

The reducibility of the catalysts was determined by temperature-programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>). The TPR-H<sub>2</sub> was performed in an automatic apparatus (Pulse Chemisorb 2705; Micromeritics) equipped with a thermal conductivity detector. The catalyst (0.1 g) was submitted to a heat treatment (10 °C/min up to 900 °C) in a flow (60 ml/min) of a gas mixture containing 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>.

The NO<sub>x</sub>/soot reaction was carried out at atmospheric pressure in a quartz-tube fixed-bed reactor. The feed consisted of a gas mixture containing 600 ppm NO and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He or 600 ppm NO, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He. The amount of sample (soot + catalyst) and the total flow rate were maintained constant at 500 mg and 100 ml/min, respectively. A soot/catalyst mass ratio of 1/1 was used. The soot was physically mixed with the catalyst by using a spatula. For a selected bimetallic catalyst, the effect of the soot/catalyst mass ratio was investigated (additional soot/catalyst mass ratios of 1/2, 1/3, 1/4, 1/30 and 1/50 were used). The outlet gases were continuously analyzed with a chemiluminescence NO–NO<sub>2</sub> analyzer (Signal 4000VM) and discontinuously analyzed by a gas chromatograph (HP 6890 Plus Series) equipped with a thermal conductivity detector using two serial columns (Porapak Q 80/100 for the separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O and Molecular Sieve 13X for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO) joined by a six-way valve. Two types of experiment were carried out: (i) temperature-programmed reaction (TPR) consisting of a heating at 2 °C/min up to 500 °C, and (ii) isothermal reaction at selected temperatures. Before the reaction, the catalysts were

Table 1  
Characteristics of the model soot

Model soot	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μm)	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	Ash (wt.%)
Charcoal	<4	<1	71.8	2.5	2.2	0.9	11.7



activated by submitting them to an “in situ” reduction in pure hydrogen at the temperature selected from the TPR-H<sub>2</sub> results. In addition, the effect of omitting the activation treatment on the activity for NO<sub>x</sub> reduction by soot, in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, was analyzed for selected catalysts.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of the catalysts

It is generally assumed that the NO<sub>x</sub> reduction with carbon follows a redox mechanism where the oxidation state of the catalyst, at the reaction conditions, determines the catalyst activity. Thus, to be active, the catalyst has to be in a reduced state to be able to participate in the redox cycle [23,24].

In order to obtain information about the reducibility of the metal compounds (mainly metal oxides), TPR-H<sub>2</sub> experiments were carried out (see Section 2 for details). Fig. 1a shows the TPR-H<sub>2</sub> curves obtained. The peaks indicate the H<sub>2</sub> consumed by the reduction of metal oxides. The temperature of maximum H<sub>2</sub> consumption can be used to compare the reducibility of the metals. It is clearly observed that the temperature of the peak maximum follows the expected sequence according to the

chemical properties of transition metals: KCo < KCu. Considering that this sequence agrees with the one previously observed for Co and Cu catalysts supported on activated carbon [25], the peaks have to be assigned to the reduction of the transition metal oxides. However, the temperature for the peak maximum is lower than that observed for monometallic catalysts [26], due to the presence of potassium, as this metal facilitates the reduction of transition metal species by hydrogen. Finally, Fig. 1a clearly shows the expected effect of the metal content on the reducibility: the peaks are wider and the maximum peak temperature is slightly higher, as the metal content increases. On the other hand, considering the reducing properties of soot, which has to be present during the activation treatment, new TPR-H<sub>2</sub> experiments were conducted in the presence of soot. Fig. 1b shows, as an example, the TPR-H<sub>2</sub> curves for KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the presence of soot. As expected [26,27], in the presence of soot the reduction temperature is lower. However, for KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the decrease in the maximum peak temperature is lower than for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in agreement with the easier reducibility of copper oxides [26,27].

Thus, considering the TPR-H<sub>2</sub> results, the catalysts were submitted to an “in situ” reduction treatment with H<sub>2</sub> at 500 °C (2 h) before the reaction. The TPR-H<sub>2</sub> experiments carried out after reduction treatment (not shown) confirm the absence of metal oxides in the reduced catalysts (no peaks were observed).

#### 3.2. Catalytic activity

In order to determine the catalytic activity in the NO<sub>x</sub> reduction by soot, two types of reaction were carried out:

- Temperature-programmed reaction (TPR), which gives information about the catalyst activity in a wide range of temperatures and allows to determine the most suitable one for developing isothermal reactions.
- Isothermal reactions at the selected temperature according to the results of the TPR, which give information about the temporal stability of the catalysts.

##### 3.2.1. NO<sub>x</sub> reduction by soot in a simulated diesel engine exhaust

Fig. 2 shows the evolution of the percentage of NO<sub>x</sub> reduction and the CO<sub>2</sub> emission (produced by soot consumption) curves versus temperature, from 200 to 500 °C, during the TPR experiments carried out in the absence of the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. As observed for intrinsic catalysts (prepared by direct incorporation of metals into the model soot) [20] at temperatures lower than 200 °C (not shown), the absence of reaction products indicates that NO<sub>x</sub> has only been adsorbed. This phenomenon is also observed in the absence of metals (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), but a higher NO<sub>x</sub> adsorption capacity is shown when catalysts are present.

It is seen from Fig. 2 that at temperatures between ca. 250 and 400 °C, the percentage of NO<sub>x</sub> reduced increases with temperature. Furthermore, the concomitant formation of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> (the main reaction products) indicates that the reaction of

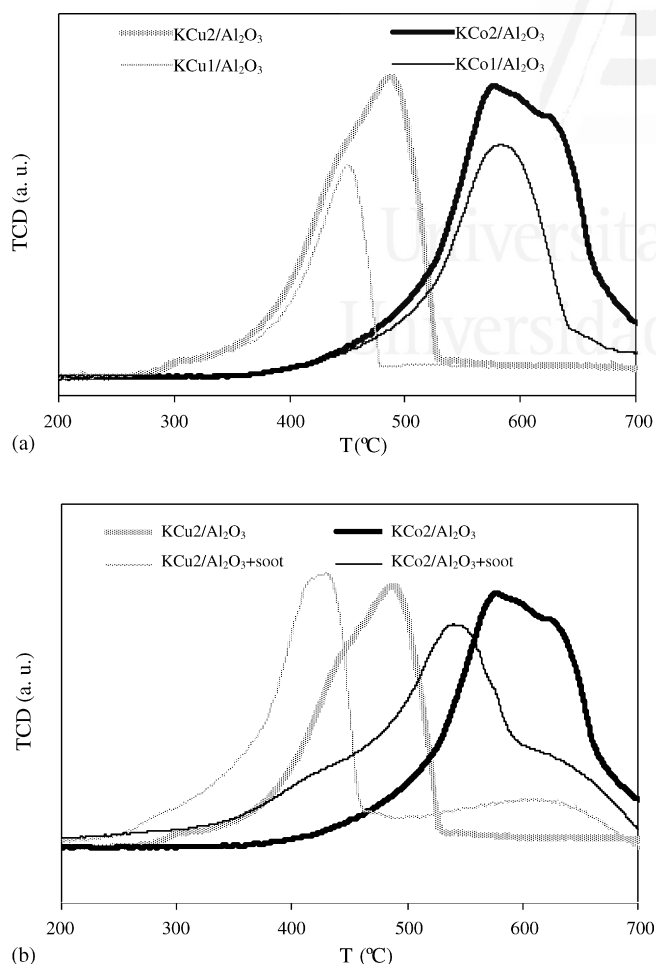


Fig. 1. TPR-H<sub>2</sub> curves for the bimetallic catalysts: (a) without soot and (b) with soot (KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts).



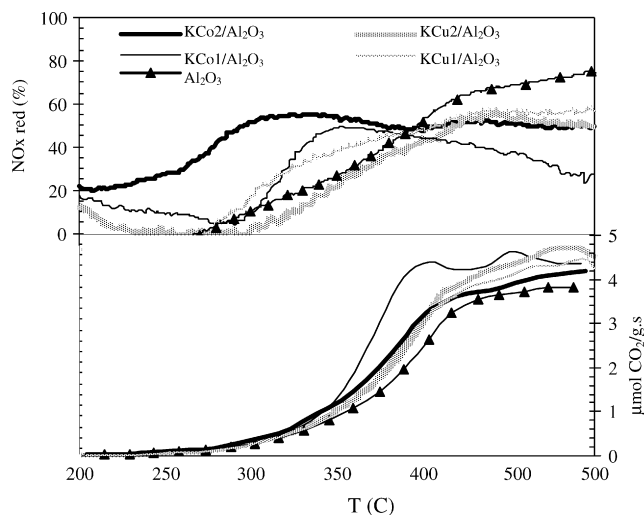


Fig. 2. TPR curves for the bimetallic catalysts.

$\text{NO}_x$  with soot is taking place. The amount of CO generated during the reaction, under the experimental conditions used in this work, indicates that the partial oxidation of soot is not a significant reaction. This observation is in agreement with previously published results where it has been concluded that the presence of potassium notably decreased the amount of CO produced by the partial oxidation of carbonaceous materials [28–30]. It has to be noted that almost all catalysts are active for the reaction because the percentage of  $\text{NO}_x$  reduction and the soot consumption rate (followed by  $\text{CO}_2$  evolved) are higher than observed in the absence of metals ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). As observed previously using intrinsic catalysts [20], the KCo combination is the most active showing a maximum of almost 60%  $\text{NO}_x$  reduction at approximately 350 °C. As expected [31–35], the activity is lower than that observed for intrinsic catalysts [20] as a consequence of the less effective soot-catalyst contact (loose-contact versus tight-contact for intrinsic catalysts). The catalysts of Kureti et al. [18] show activity in a similar temperature region.

Focusing the attention on a temperature higher than 400 °C, one will notice that the  $\text{NO}_x$  reduction activity for the bimetallic catalysts is lower than the one observed for alumina. On the contrary, the soot consumption is higher for the bimetallic catalysts than for alumina. This behavior implies that, at high temperature, catalysts increase the rate of soot consumption by oxygen more than the rate of soot consumption by  $\text{NO}_x$ . Thus, at high temperature, a loss of selectivity for  $\text{NO}_x$  reduction is observed. A similar competition between  $\text{NO}_x$  and  $\text{O}_2$  by the reductant ( $\text{C}_3\text{H}_6$ ) was found for the platinum-catalyzed  $\text{C}_3\text{H}_6$ -SCR [22]. In this reaction, the selectivity loss is due to the competition between  $\text{NO}$  and  $\text{O}_2$  for the active sites and that, at low temperature, this competition is in favor of  $\text{NO}$  [36]. In the context of this work ( $\text{NO}_x$ /soot reaction) it seems, also, that the increase of temperature favors, preferentially, the oxygen-soot reaction, inhibiting the reaction of  $\text{NO}_x$  with soot.

Thus, considering the TPR results, the temperature selected to compare the activity of the catalysts in the isothermal

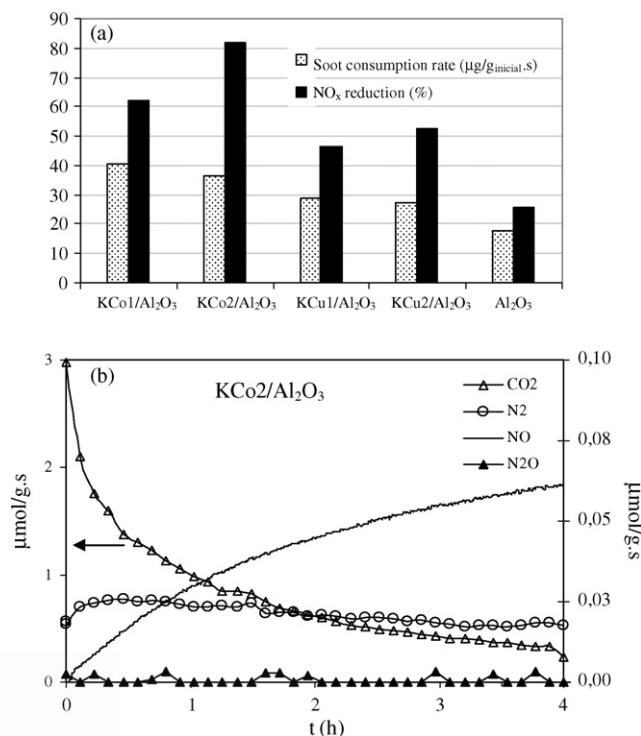


Fig. 3. (a) Isothermal reaction activity data at 350 °C for the bimetallic catalysts. (b) Product formation during the isothermal reaction at 350 °C on  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

reaction has been 350 °C. Fig. 3a presents the results obtained in the isothermal reaction at 350 °C (the data for the alumina support has also been included for comparison), and Fig. 3b presents, as an example, the formation of products on  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . As observed under TPR conditions (see Fig. 2), all catalysts are active because both the  $\text{NO}_x$  reduction percentage and the soot consumption rate are higher than those observed with alumina. Fig. 3b shows that  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  are the main reaction products.

By comparing Figs. 2 and 3, it is seen that the catalyst activity under isothermal conditions differs from that observed under TPR conditions, but the activity sequence is the same. For example, a close to 80%  $\text{NO}_x$  reduction is achieved by using  $\text{KCo}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  under isothermal conditions (Fig. 3), whereas, under TPR conditions (Fig. 2), the percentage of  $\text{NO}_x$  reduction is lower (around 60%). There are two possible reasons for these differences: first, the percentage of  $\text{NO}_x$  reduction shown in the TPR curves is an instantaneous value, while, under isothermal conditions, the percentage of  $\text{NO}_x$  reduction indicates the total amount reduced during the first hour of reaction; second, as under TPR conditions, the  $\text{NO}_x$  reduction by soot begins at a temperature lower than 350 °C; when this temperature is reached, the amount of soot available for  $\text{NO}_x$  reduction is lower than under isothermal conditions at the same temperature, and, consequently, the TPR activity differs from the isothermal activity.

On the other hand, among catalysts used the KCo combination is the most effective one, showing a percentage of  $\text{NO}_x$  reduction which is more than two times that observed in

Table 3

KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: effect of the soot/catalyst mass ratio on the activity at 350 °C

Soot/catalyst mass ratio	1/1	1/2	1/3	1/4	1/30	1/50
NO <sub>x</sub> reduction (%) <sup>a</sup>	81	78	93	95	91	92
Soot consumption rate (μg/g s) <sup>b</sup>	51	54	95	80	23	21
Molar flow (μg/g s)	0.093	0.120	0.133	0.148	0.176	0.163

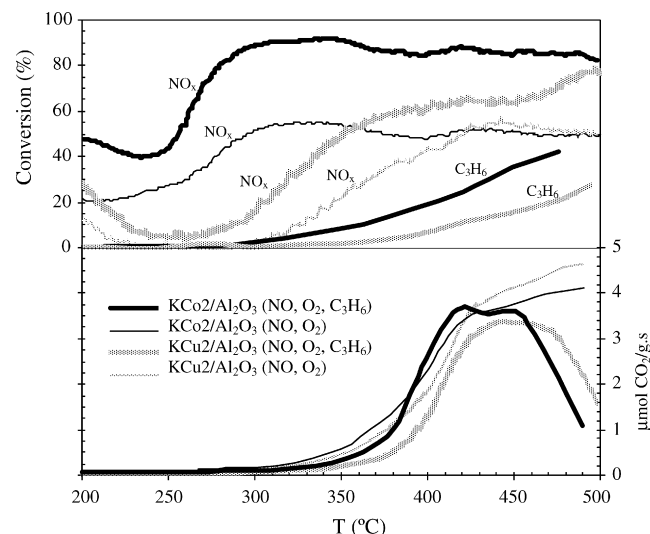
<sup>a</sup> NO<sub>x</sub> reduction percentage during the first hour of reaction.<sup>b</sup> Calculated based on CO<sub>2</sub> evolution data.

the absence of a catalyst (compare KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Fig. 3) and, also, a higher soot consumption rate. The effect of the catalyst content is not significant but it seems to affect to a higher extent the percentage of NO<sub>x</sub> reduction than the soot consumption rate. Therefore, the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst shows the best behavior achieving 80% NO<sub>x</sub> reduction with a high soot consumption rate close to the range of the soot emission rate of diesel engines [34]. It is important to note that NO<sub>x</sub> is reduced to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> avoiding the “NO slip”, one of the main problems of many catalysts used for soot oxidation [35,37–42].

In order to study the effect of some relevant variables related to practical applications (as the soot amount and reaction temperature), KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the most active catalyst, was selected.

Firstly, keeping constant the reaction temperature at 350 °C, the soot/catalyst mass ratio was decreased from 1/1 to 1/4. Table 3 shows that, as a general trend, the decrease in the soot amount has a positive effect on the catalyst activity because both the soot consumption rate and NO<sub>x</sub> reduction increase. (NO<sub>x</sub> and soot conversions increase while the soot/catalyst mass ratio decreases from 1/1 to 1/3, however, a slight decrease of the soot consumption rate is observed for 1/4). It has to be mentioned that the effect is more pronounced for the soot consumption rate than for the percentage of NO<sub>x</sub> reduction. Note that, when very low soot/catalyst mass ratios (1/30 and 1/50) were tested, an important decrease in the soot consumption rate was observed without modification of the percentage of the NO<sub>x</sub> reduction. In order to understand these data, it has to be taken into account that the molar flow (data are included in Table 3) increases as the catalyst/soot mass ratio decreases, so the NO<sub>x</sub> reduction and soot consumption rate data show the combined effect of these two variables. It is observed that the increase of the molar flow affects negatively the soot consumption rate and, as a consequence, an optimum value for the soot/catalyst mass ratio can be observed.

In a second step, using a soot/catalyst mass ratio of 1/3, the effect of temperature was analyzed by increasing the reaction temperature until 450 °C. In agreement with the TPR results (see Fig. 2), the increase of reaction temperature favors the soot consumption rate which is notably increased (from 95 μg/g<sub>initial soot</sub> s at 350 °C to 390 μg/g<sub>initial soot</sub> s at 450 °C), while the percentage of NO<sub>x</sub> reduction is not appreciably affected (93% NO<sub>x</sub> reduction at 350 °C versus 92% at 450 °C). In conclusion, the increase in reaction temperature has a positive effect in the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot, because the soot consumption rate is increased.

Fig. 4. TPR curves for the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

### 3.2.2. NO<sub>x</sub> reduction by soot in a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-containing simulated diesel engine exhaust

In addition to NO<sub>x</sub> and soot, some unburned hydrocarbons are present in a real diesel exhaust. These components, which also have reducing properties, can modify the performance of the catalysts. Thus, the effect of the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, selected as a model hydrocarbon [32], has been considered. Fig. 4 compares the TPR curves, NO<sub>x</sub> reduction, the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion and CO<sub>2</sub> evolved (produced by soot and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> consumption), for the two bimetallic catalysts KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with and without C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. (The copper containing catalyst was included because copper catalysts were shown to be efficient for NO<sub>x</sub> reduction by C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [21].) For both catalysts, it was observed that the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> brings about an increase in the activity for NO<sub>x</sub> reduction, while the soot consumption rate (followed by CO<sub>2</sub> evolution) decreases especially at temperatures higher than 450 °C, at which a notable C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion starts to be observed. These results indicate that C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> acts as a reductant for NO<sub>x</sub> reduction, even in the presence of soot. KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is, again, the most active catalyst with a close to 90% NO<sub>x</sub> reduction at temperatures higher than 300 °C and a high soot consumption rate in the temperature range 400–450 °C.

To complete the study of the catalytic behavior, isothermal reactions at 350 and 450 °C were carried out in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Table 4 shows the results achieved on the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. For KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the corresponding data obtained in the absence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> were also included as reference. For this catalyst, it is observed that, at 350 °C, the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> does not affect appreciably the NO<sub>x</sub> conversion, whereas the soot consumption rate suffers a slight decrease. At this temperature the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion is low. As expected, the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion increases at 450 °C and, as a consequence, a more pronounced decrease in the soot consumption rate is observed. This behavior reveals the competition between the two reductants, soot and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. As far as the percentage of NO<sub>x</sub> reduction is concerned, Fig. 4 shows

Table 4

KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> on the activity at 350 and 450 °C

Catalyst	350 °C			450 °C		
	%C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>	%NO <sub>x</sub> <sup>b</sup>	Soot <sup>c</sup>	%C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	%NO <sub>x</sub>	Soot
KCo2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
Without C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	–	93	95	–	92	392
With C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	7	91	84	32	80	170
KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						
With C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	6	72	96	20	79	228

<sup>a</sup> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion percentage during the first hour of reaction.<sup>b</sup> NO<sub>x</sub> reduction percentage during the first hour of reaction.<sup>c</sup> Soot consumption rate (μg/g<sub>initial soot</sub> s) calculated based on CO<sub>2</sub> evolution data.

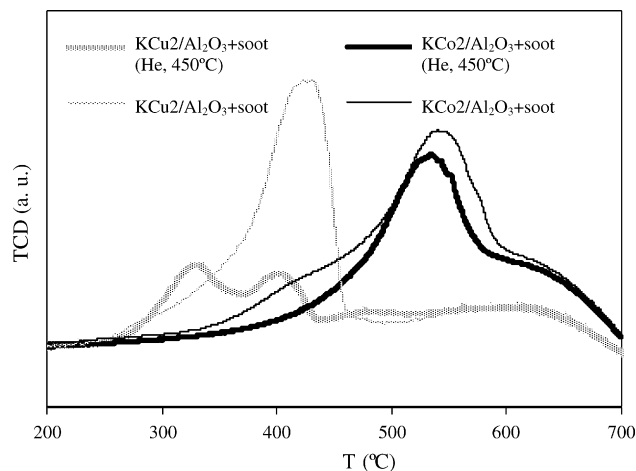
that a decrease of 12% is observed. The data for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicates that this catalyst shows, at 350 °C, a higher soot consumption rate than observed for the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, while the percentage of NO<sub>x</sub> reduction is lower. At higher temperature, the NO<sub>x</sub> conversion is similar for both, but the soot consumption rate is higher for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In conclusion, as observed for metal catalysts supported on activated carbon [26], copper is less selective than Co for NO<sub>x</sub> reduction.

Finally, in order to simplify the catalyst activation method, the reductive treatment before the reaction (H<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h) was omitted. Thus, the catalysts were heated in helium at the reaction temperature (450 °C) and, after that, the reaction atmosphere was switched to the mixture (600 ppm NO/1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/5% O<sub>2</sub>/He). Table 5 reveals that an omission of the reductive treatment affects the percentage of NO<sub>x</sub> reduction and the soot consumption rate in a different way, and that the effect is different for each catalyst. Thus, the potassium–cobalt catalyst shows a decrease in the percentage of NO<sub>x</sub> reduction but an increase of the soot consumption rate. On the contrary, on the potassium–copper catalyst the percentage of NO<sub>x</sub> reduction is not modified, while the soot consumption rate is also increased. In conclusion, omission of the reductive treatment seems to positively affect the soot consumption rate, whereas the modification of the NO<sub>x</sub> reduction depends on the nature of the metal. To obtain information about the oxidation state of the catalysts before the

Table 5

KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of the activation method on the activity at 450 °C in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

Catalysts	%C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> <sup>a</sup>	%NO <sub>x</sub> <sup>b</sup>	Soot <sup>c</sup>
KCo2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Reduced	32	80	170
Treated	28	61	315
KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
Reduced	20	79	228
Treated	29	79	379

<sup>a</sup> C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion percentage during the first hour of reaction.<sup>b</sup> NO<sub>x</sub> reduction percentage during the first hour of reaction.<sup>c</sup> Soot consumption rate (μg/g<sub>initial soot</sub> s) calculated based on CO<sub>2</sub> evolution data.Fig. 5. TPR-H<sub>2</sub> curves for the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: effect of the treatment in helium.

reaction, TPR-H<sub>2</sub> was carried out after the heat treatment (He, 450 °C) for the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts (treated catalysts). In Fig. 5, the TPR-H<sub>2</sub> curves obtained for treated catalysts are compared with the original TPR-H<sub>2</sub> curves, both in the presence of soot. For both catalysts, different curves are observed, and this is particularly so for the copper catalyst, due to the higher reducibility of copper oxides. Thus, for the KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the observed TPR-H<sub>2</sub> peak does not show a significant modification, only a decrease in the peak area is observed, indicating that only a small fraction of cobalt oxide has been reduced during heat treatment. On the contrary, a noticeable modification of the TPR-H<sub>2</sub> curve is observed for the KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. Only two small hydrogen consumption peaks are observed for this treated catalyst. This indicates that a high fraction of copper oxides has been reduced by soot during heat treatment. These conclusions allow explaining the behavior of the treated catalysts. Thus, considering that the NO<sub>x</sub> reduction needs the presence of a metal or a partially reduced metal species capable to participate in the catalytic redox cycle [23–25], the most active catalyst for NO<sub>x</sub> reduction will be the most easily reducible one, that is, a copper-based catalyst. On the contrary, as metal oxides can work as catalysts for soot oxidation [33,43–45], the omission of the reduction pretreatment improves the soot consumption rate for both metals.

It can be concluded that both KCo2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> are effective catalysts for the simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal from a simulated C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-containing diesel engine exhaust. Among the investigated bimetallic catalysts, the copper-based catalyst is the more interesting because it yields a high level of both NO<sub>x</sub> reduction and soot consumption rate.

On the other hand, in order to check the possible catalyst deactivation due to the loss of potassium at reaction conditions, the potassium-containing catalysts were used in several consecutive runs (isothermal reaction at 450 °C). The constant catalytic performance (activity and products formation) reveals the stability of potassium at reaction conditions.

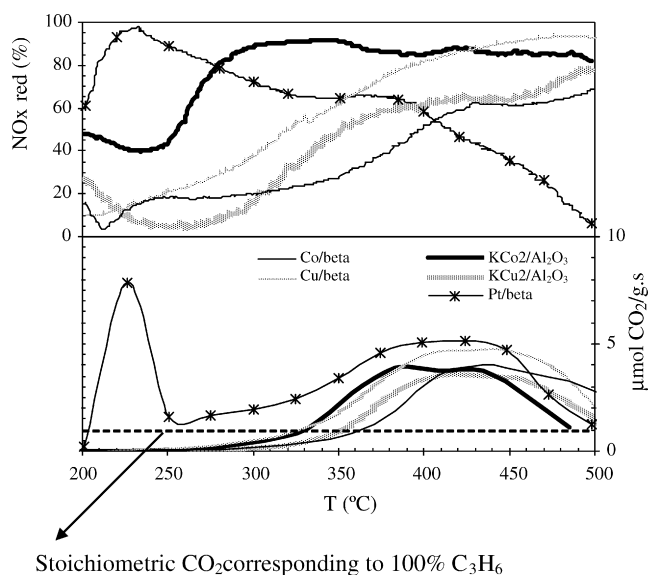


Fig. 6. TPR curves for the Pt/beta, Cu/beta, Co/beta, KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

### 3.2.3. Bimetallic catalysts versus de-NO<sub>x</sub> HC-SCR catalysts (Cu/beta, Co/beta and Pt/beta)

KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were demonstrated to be effective for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. At this point, it is interesting to compare the activity of these two catalysts with the behavior of two monometallic catalysts supported on zeolite beta (Co/beta and Cu/beta with 4 wt.% of Co and 3 wt.% of Cu, respectively), previously used for the NO<sub>x</sub> reduction with C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> [21], as well as a highly active de-NO<sub>x</sub> HC-SCR catalyst (Pt/beta with 1 wt.% of Pt) [22]. Fig. 6 compares the NO<sub>x</sub> reduction curves and the CO<sub>2</sub> evolution curves (produced by soot and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> combustion) from 200 to 500 °C for the five catalysts Co/beta, Cu/beta, Pt/beta, KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The dashed line included in Fig. 6 indicates the stoichiometric CO<sub>2</sub> corresponding to 100% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion. It can be observed that, at low temperature ( $T < 300$  °C), the noble-metal catalyst shows the highest NO<sub>x</sub> conversion as well as the highest CO<sub>2</sub> evolution. The huge amount of CO<sub>2</sub> comes from the combustion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> adsorbed at low temperature ( $T > 200$  °C) in the pores of zeolite beta [22]. However, as temperature increases, the percentage of NO<sub>x</sub> reduction on the platinum catalyst decreases. At temperatures higher than 400 °C, the Pt/beta catalyst shows the lowest percentage of NO<sub>x</sub> reduction. This performance is similar to that observed in the absence of soot, and this is due to the reaction of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> with O<sub>2</sub> which is favored at high temperature [22]. Thus, the presence of soot does not modify the general performance of the platinum catalyst for NO<sub>x</sub> reduction. On the other hand, it is well known that platinum is the best catalyst for soot consumption [37,46] and this is so, in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, too. So, for the Pt/beta catalyst, two regions of activity are clearly observed: the maximum NO<sub>x</sub> reduction (to N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) is observed at low temperature, and the maximum soot consumption rate is achieved at high temperature. On the other hand, non-noble metal catalysts (Cu/beta, Co/beta, KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCo<sub>2</sub>/

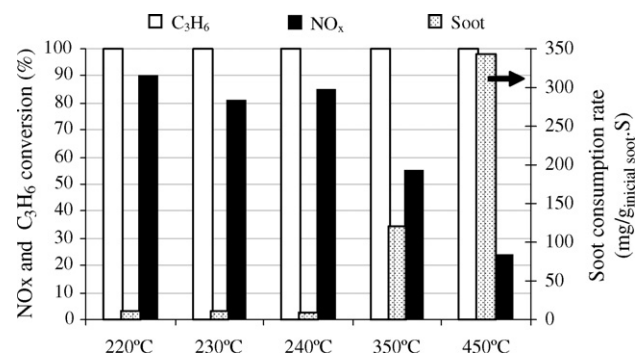


Fig. 7. Pt/beta catalyst: isothermal reaction activity data at different temperatures.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show their highest activity for both NO<sub>x</sub> reduction and soot consumption (to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) in the high-temperature region.

In addition to the TPR experiments, isothermal reactions were carried out. For the platinum catalyst, isothermal reactions in the two regions of activity were obtained. Fig. 7 presents the results obtained for the Pt/beta catalyst which are consistent with the TPR data: at low temperatures (220–240 °C), the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion and the percentage of NO<sub>x</sub> reduction are high, but the soot consumption rate is low. At high temperature (350 and 450 °C), the soot consumption rate and the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion are high, but the percentage of NO<sub>x</sub> reduction decreases considerably. In conclusion, with the Pt/beta catalyst it is not possible to select a temperature at which both a high percentage of NO<sub>x</sub> reduction and a high soot consumption rate are achieved.

In Fig. 8, activity values for a temperature of 450 °C are shown for all catalysts. (With the exception of Pt/beta, the catalysts were not treated with hydrogen before the reaction.) All catalysts show a high soot consumption rate, Pt/beta and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> being the most active. However, with respect to the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NO<sub>x</sub> conversion, a different behavior is observed. Note that all beta-supported catalysts (Pt/beta, Co/beta and Cu/beta), show a 100% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion. On the contrary, the catalysts supported on alumina (KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show a low activity for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion. Different properties of the catalyst supports seem to explain the results [47]: an acid support, such as beta zeolite, favors the conversion of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. Finally, note that platinum, as observed in the TPR experiments, shows the lowest activity for NO<sub>x</sub> reduction, while copper-based catalysts show the highest activity. Among the two copper catalysts, some differences are observed. First,

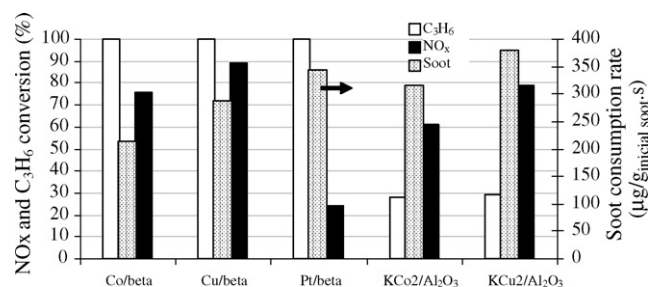


Fig. 8. Isothermal reaction activity data at 450 °C for the Pt/beta, Cu/beta, Co/beta, KCo<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.



KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exhibits the highest soot consumption rate (by 32% higher than Cu/beta), and, second, Cu/beta shows the highest NO<sub>x</sub> conversion (by 10% higher than KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

#### 4. Conclusions

Cobalt-and copper based bimetallic potassium catalysts supported on alumina are efficient for the simultaneous conversion of NO<sub>x</sub> and soot to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> in simulated diesel exhaust in the typical range of temperature for gas emissions (250 °C < T < 450 °C). The study of different variables indicates that: (i) an increase in the reaction temperature favors the soot consumption without an important effect in the percentage of NO<sub>x</sub> reduction, (ii) a decrease in the soot/catalyst mass ratio from 1/1 to 1/4 improves both the NO<sub>x</sub> reduction percentage and the soot consumption rate and, (iii) the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, as a model hydrocarbon, increases the catalytic activity for NO<sub>x</sub> reduction due to the reducing properties of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

The use of a highly active de-NO<sub>x</sub> HC-SCR Pt-based catalyst (Pt/beta) as a single catalyst for the simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal features, as a main problem, the absence of a temperature range where both a high level of NO<sub>x</sub> reduction and a high level of soot consumption rate are achieved. On the contrary, with non-noble metals catalysts, the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot (to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) takes place in the high-temperature range (350–500 °C). Copper-based catalysts (Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show the highest activity for NO<sub>x</sub>/soot removal at 450 °C. Among them, KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows the highest soot consumption rate, while Cu/beta exhibits the highest NO<sub>x</sub> reduction.

#### Acknowledgments

The authors thank Spanish Government (MCYT) (CTQ2005-01358) for the financial support and N. Nejar. thank MAE-AECI for her Thesis grant.

#### References

- [1] Diesel Exhaust Emissions Control, Developments in Regulation and Catalytic Systems, SP-1581, SAE International, Society of Automotive Engineers, USA, 2001.
- [2] [www.dieselnat.com](http://www.dieselnat.com).
- [3] W. Weisweiler, Chem. Ing. Technol. 72 (5) (2000) 441.
- [4] W. Weisweiler, F. Buchholz, S. Schmitzer, C. Walz, Colloq. Veh. Engine Tech. (Aachen) 2 (2000) 981.
- [5] W. Weisweiler, D. Stieger, Chem. Ing. Technol. 73 (2) (2001) 123.
- [6] G. Fraenkle, W. Held, W. Hosp, W. Kenecht, L. Hofmann, W. Mathes, R. Neufert, J. Zuerbig, in: Proceedings of the Motor Symposium, Vienna, 1997.
- [7] F. Kapteijn, A.J.C. Mierop, G. Abbel, J.A. Moulijn, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 16 (1984) 1085.
- [8] N. Kakuta, S. Sumiya, K. Yoshida, Catal. Lett. 11 (1991) 71.
- [9] K. Matsuoka, H. Orikasa, Y. Itoh, P. Chambion, A. Tomita, Appl. Catal. B: Environ. 26 (2000) 89.
- [10] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, Appl. Catal. B: Environ. 5 (1995) L181.
- [11] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Appl. Catal. B: Environ. 8 (1996) 217.
- [12] Y. Teraoka, K. Nakano, W.F. Shangguan, S. Kagawa, Catal. Today 27 (1996) 107.
- [13] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Appl. Catal. B: Environ. 12 (1997) 237.
- [14] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 149.
- [15] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, Appl. Catal. B: Environ. 34 (2001) 73.
- [16] S. Xiao, K. Ma, X. Tang, H. Shaw, R. Pfeffer, J.G. Stevens, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 107.
- [17] W. Weisweiler, K. Hizbullah, S. Kureti, Chem. Eng. Technol. 25 (2002) 140.
- [18] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, Appl. Catal. B: Environ. 43 (2003) 281.
- [19] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, Catal. Today 93 (2004) 839.
- [20] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, Catal. Commun. 6 (2005) 79.
- [21] M.N. Debaagh, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M. Soussi, C. Salinas-Martínez de Lecea, SECAT'03, Málaga, Spain, 2003, p. 259.
- [22] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, J.N. Rouzaud, A.R. Vaccaro, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, J. Catal. 218 (2003) 111.
- [23] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea, Energy Fuels 9 (1995) 97.
- [24] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Energy Fuels 9 (1995) 976.
- [25] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea, Energy Fuels 10 (1996) 158.
- [26] M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B: Environ. 20 (1999) 267.
- [27] M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B: Environ. 25 (2000) 11.
- [28] A. García-García, M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Energy Fuels 16 (2002) 569.
- [29] Z. Du, A.F. Sarofim, J.P. Longwell, in: J. Lahaye, P. Erburger (Eds.), Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity, NATO ASI, Cadarache, France, 1991, p. 192.
- [30] R. Phillips, F.J. Vasola, P.L. Walker Jr., Carbon 8 (1970) 205.
- [31] B.A.A.L. van Setten, M. Makke, J.A. Moulijn, Catal. Rev. Sci.-Eng. 43 (2001) 489.
- [32] E.E. Miró, F. Raveli, M.A. Ulla, L.M. Cornaglia, C.A. Querini, Catal. Today 53 (1999) 631.
- [33] C.A. Querini, L.M. Cornaglia, M.A. Ulla, E.E. Miró, Appl. Catal. B: Environ. 20 (1999) 165.
- [34] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Chem. Eng. J. 95 (2003) 47.
- [35] B.A.A.L. van Setten, J.M. Schouten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 28 (2000) 253.
- [36] M. Xin, I.C. Hwang, D.H. Kim, S.I. Cho, S.I. Woo, Appl. Catal. B: Environ. 21 (1999) 183.
- [37] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 35 (2002) 159.
- [38] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Catal. Today 60 (2000) 43.
- [39] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424.
- [40] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, Appl. Catal. B: Environ. 41 (2003) 397.
- [41] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Combust. Sci. Technol. 153 (2000) 325.
- [42] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 50 (2004) 185.
- [43] G. Mul, J.P. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B: Environ. 6 (1995) 339.
- [44] S. Wang, B.S. Haynes, Catal. Commun. 4 (2003) 591.
- [45] H. An, C. Kilroy, P.J. Ginn, Catal. Today 98 (2004).
- [46] M. Seipenbusch, J. van Erven, T. Schalow, A.P. Weber, A.D. Van Langeveld, J.C. Marijnissen, S.K. Friedlander, Appl. Catal. B: Environ. 55 (2005) 31.
- [47] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, M.J. Illán-Gómez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 399.

## *Anexo III*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante



# Noble-free potassium-bimetallic catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous removal of NO<sub>x</sub> and soot from simulated diesel exhaust

N. Nejar, M.J. Illán-Gómez\*

*Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, P.O. Box 99, Alicante 03080, Spain*

Available online 15 September 2006

## Abstract

This paper deals with the activity of the KCu and KCo catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from a simulated diesel exhaust, containing C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> as model hydrocarbon. In order to reveal the effect of potassium, the corresponding monometallic catalysts (Co/beta and Cu/beta) were analyzed and different potassium loadings were used. In addition, for comparative purpose, the performance of a platinum based catalyst (Pt/beta) was studied. All noble-free catalysts show, at 450 °C, a high activity for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal. Among them, K1Cu/beta presents the best global performance at 350 and 450 °C achieving a high soot consumption rate (comparable to platinum catalysts) and the highest NO<sub>x</sub> reduction. In contrast to platinum catalysts, K1Cu/beta has the advantage that the main reaction products are N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Diesel; Soot; NO<sub>x</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; Bimetallic; Pt; K; Cu; Co; Beta

## 1. Introduction

Because of the shortages of petroleum resources, diesel engines have become the main option for vehicles. Compared to gasoline engines, diesel engines present the advantage of lower consumption of fuel and lower emission of CO<sub>2</sub>, CO and hydrocarbons (HC). However, the diesel engine generates more nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) than gasoline engine equipped with three-way catalyst (TWC) and, in addition, carcinogenic particulate matter (soot) [1]. Legal limitations to toxic emissions from diesel engines are being severely tightened and become, essentially, the same as for gasoline engines in a near future [2,3].

At present, the most interesting option for NO<sub>x</sub> and soot removal is the use of combined systems composed by filters to soot oxidation with SCR catalysts for NO<sub>x</sub> reduction [2,3]. An interesting alternative to these complex systems is the use of a single catalyst for the simultaneous abatement of the two pollutants. This solution is clearly much more difficult and has been considered only recently [4–10].

Thus, considering the promising performance of potassium-bimetallic catalysts supported on alumina [10] and the benefits of using beta-zeolite as support for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-SCR-deNO<sub>x</sub> [11,12], this paper deals with the activity of the KCu and KCo catalysts supported on beta-zeolite for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from a simulated diesel exhaust, containing C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> as model hydrocarbon. In order to reveal the effect of potassium, the corresponding monometallic catalysts (Co/beta and Cu/beta) were analyzed and different potassium loadings were used. In addition, for comparative purpose, the performance of a platinum based catalyst (Pt/beta) was studied.

## 2. Experimental

A charcoal (C), prepared from a Spanish high-volatile A bituminous coal by pyrolysis (N<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h), was used as model soot. The physical characteristics of the charcoal (C), elemental analysis, ash content in dry bases, average particle size and BET surface area, are given in Table 1

To obtain the catalysts, the metals (K and Co or Cu) were added to beta support by excess solution impregnation, using aqueous metal nitrate solutions (10 ml/g of support). (The beta-zeolite, supplied by Zeolyst (CP814E), has a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 25, an average particle size of 0.02 μm (forming

\* Corresponding author. Tel.: +34 965 903 975; fax: +34 965 903 454.

E-mail address: [illan@ua.es](mailto:illan@ua.es) (M.J. Illán-Gómez).



Table 1  
Characteristics of the model soot

	Charcoal
BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	<4
Particle size (mm)	<1
C (% , w/w)	71.8
H (% , w/w)	2.5
N (% , w/w)	2.2
S (% , w/w)	0.9
Ash (% , w/w)	11.7

aggregates of different sizes) and a BET surface area of 680 m<sup>2</sup>/g.) The solution mixture was exposed to an air flow to evaporate the water and, then, dried at 110 °C for 12 h. Subsequently, the catalysts were calcined in air at 400 °C for 2 h. The Pt/beta catalyst was obtained by the ionic exchange method, using a  $3 \times 10^{-4}$  M aqueous solution of the metal precursor ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The exchanged zeolite was filtered, washed with de-ionized water, dried at 110 °C for 12 h, calcined at 550 °C during 5 h and finally reduced at 350 °C in pure H<sub>2</sub> atmosphere for 8 h. The metal contents of catalysts were determined by ICP (Pelkin-Elmer, Optimal 3000) and Table 2 shows the results obtained.

The reducibility of the catalysts was determined by temperature-programmed reduction (TPR-H<sub>2</sub>). The TPR-H<sub>2</sub> was performed in an automatic apparatus (Pulse Chemisorb 2705; Micromeritics) equipped with a thermal conductivity detector. The catalyst (0.1 g) was submitted to a heat treatment (10 °C/min up to 900 °C) in a flow (60 ml/min) of a gas mixture containing 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. In addition, XRD (using a 2002 Seifert powder diffractometer, a scanning rate of 2 °C/min and Cu K $\alpha$  radiation source), XPS (using a VG-Microtech Multilab electron spectrometer, a Mg K $\alpha$  radiation source and a chamber pressure lower than  $5 \times 10^{-10}$  mbar) and TEM (using a JEOL, model JEM-2010, microscope) were used to characterize the catalysts.

The NO<sub>x</sub>/soot reaction was carried out, at atmospheric pressure, in a quartz-tube fixed-bed reactor. The feed consisted of a gas mixture containing 600 ppm NO, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He. The amount of sample (soot + catalyst) and the total flow rate were 500 mg and 100 ml/min, respectively. A soot/catalyst weight ratio of 1/3 was used [10]. The soot was physically mixed with the catalyst by using a spatula (loose contact). The outlet gases were continuously analyzed with a chemiluminescence NO–NO<sub>2</sub> analyzer (Signal 4000VM) and discontinuously analyzed by a gas chromatograph (HP 6890 Plus

Series), equipped with a thermal conductivity detector, using two serial columns Porapak Q 80/100 (for the separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O) and Molecular Sieve 13X (for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO separation) joined by a six-way valve. Two types of experiment were carried out: (i) temperature-programmed reaction (TPR), consisting in a heating at 2 °C/min up to 500 °C and (ii) isothermal reaction at selected temperatures.

### 3. Result and discussion

#### 3.1. Noble-free catalysts

Fig. 1 shows the evolution during TPR experiments of the NO<sub>x</sub> reduction, the propene conversion, and the CO<sub>2</sub> emission curves (produced by soot consumption and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion) versus temperature (from 200 to 500 °C) for the lowest potassium content (1%) catalysts (K1Co/beta and K1Cu/beta) and for the corresponding monometallic catalysts (Co/beta and Cu/beta). The dashed line included in Fig. 1 indicates the stoichiometric CO<sub>2</sub> content corresponding to 100% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion. In agreement with previous results obtained in similar experimental conditions [10], the copper catalysts are

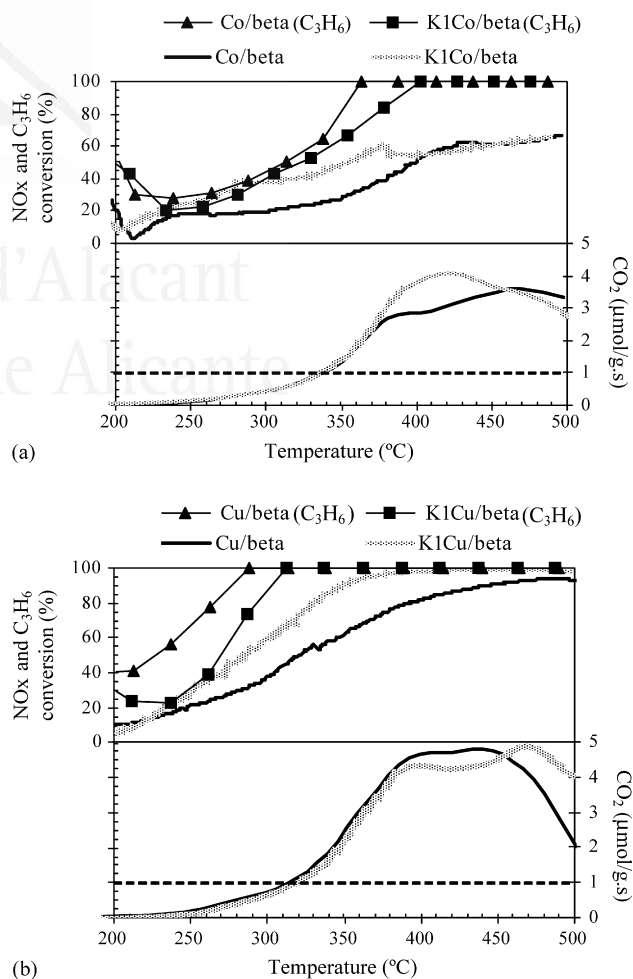


Fig. 1. TPR curves: (a) Co/beta and K1Co/beta and (b) Cu/beta and K1Cu/beta. The dashed line indicates the stoichiometric CO<sub>2</sub> corresponding to 100% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion.

Table 2  
Nomenclature and metal content of catalysts

Catalysts	wt.% M (M = Co, CuO and Pt)	wt.% K
Co/beta	2.7	0.0
K1Co/beta	2.5	0.8
K5Co/beta	2.4	3.8
Cu/beta	2.9	0.0
K1Cu/beta	4.0	0.8
K5Cu/beta	3.9	3.8
Pt/beta	1.0	0.0

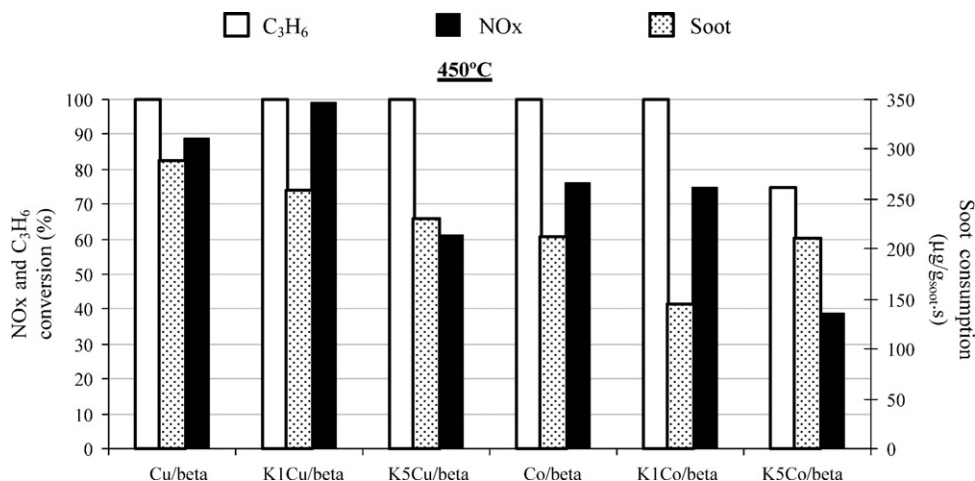


Fig. 2. Isothermal reaction activity data at 450 °C.

more active than the cobalt one for both NO<sub>x</sub> conversion (mainly to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) and for soot consumption (to CO<sub>2</sub>). This activity sequence, also observed when the soot was not present [13], was justified considering that the copper species were easier reduced, in reaction conditions, than the cobalt one [10].

In relation with potassium, it is observed that, for the copper catalysts, the addition of a low amount (less than 1%, see Table 1) of potassium increases the NO<sub>x</sub> conversion from 200 to 500 °C. However, for the cobalt catalysts, the positive effect of potassium is only observed at temperature lower than 400 °C approximately. In terms of the CO<sub>2</sub> evolution (related with soot consumption), a different effect is observed for each catalyst: for the copper catalysts, an increase is observed at temperatures higher than 450 °C approximately and, for the cobalt catalyst, the highest CO<sub>2</sub> evolution is detected between 370 and 450 °C. The positive effect of potassium, added to transition metal catalysts supported on activated carbon, was previously observed for the NO<sub>x</sub> reduction by carbon in the presence of oxygen [14]. It was also reported in the literature [15,16] that potassium enhances the surface mobility improving the soot–catalyst contact, and also, increases the surface basicity. Kureti et al. [6,7] reported that the addition of a low potassium amount to an iron based mixed oxide increases the catalyst activity for NO<sub>x</sub> reduction by soot. However, the deactivation of the potassium-containing catalyst, due to potassium agglomeration, is a problem to solve in view to practical application. In this work no agglomeration and no lost of potassium were detected for K1Cu/beta which showed the same catalytic activity after several runs at 450 °C. In relation to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, a clear delay in the temperature for 100% conversion is observed in the presence of potassium. These facts can be related with the decrease of the support surface acidity after potassium addition [6,7].

Considering the TPR performance of the noble-free catalysts, isothermal reactions at 450 °C were carried out. Fig. 2 shows the NO<sub>x</sub> reduction, the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, and the soot consumption rate in μg/g<sub>initial soot</sub> s (calculated from CO<sub>2</sub> evolution data). Note that at 450 °C, in agreement with TPR

results, all noble-free catalysts show a high activity for the simultaneous conversion of NO<sub>x</sub>/soot to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> as main reaction products. It is remarkable that these catalysts are able to carry out the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal in the absence of any external reductant. This is a great advantage versus other proposed schemes where the presence of an external reductant, as hydrogen, is required [8,17].

On the other hand, it is confirmed that the presence of potassium affects the catalytic performance. The effect depends on both the catalysts and the potassium content. Thus, for the copper-based catalysts, only the addition of a low amount of potassium seems to be effective increasing the NO<sub>x</sub> conversion percentage from 90% to a ca. 100%). Considering the soot consumption rate, the addition of potassium generates a slight decrease which is proportional to the potassium amount. Respect to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, the addition of potassium to the copper catalysts does not modify the corresponding values. Focus the attention to the cobalt based catalysts, and in agreement with TPR results (see Fig. 1a), the presence of a low amount of potassium seems not affect the NO<sub>x</sub> conversion, however, for the highest potassium content catalyst (K5Co/beta), a notable decrease is observed. In terms of soot consumption, a reduction is shown by the lowest potassium content catalyst (K1Co/beta). Finally, in relation with the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, only the highest potassium-content cobalt catalyst (K5Co/beta) shows a considerable decrease (from 100 to 75% approximately).

In order to understand the relation between catalysts activity and potassium-content, the catalysts were characterized by using TPR-H<sub>2</sub>, XRD, XPS and TEM techniques (see Section 2). Fig. 3 shows, as an example, the TPR-H<sub>2</sub> curves (Fig. 3a) and the XPS profiles (Fig. 3b) obtained for the catalysts based on copper. For the potassium free catalyst, a broad hydrogen consumption peak is observed with a maximum at around 270 °C which can be assigned to the reduction of CuO. The XRD (not shown), and the XPS data reveal the absence of Co and Cu nitrates. The higher intensity of the reduction peak for the potassium catalysts indicates that this alkaline metal enhances the reducibility of copper oxide, as was previously observed for transition metal catalysts supported on activated

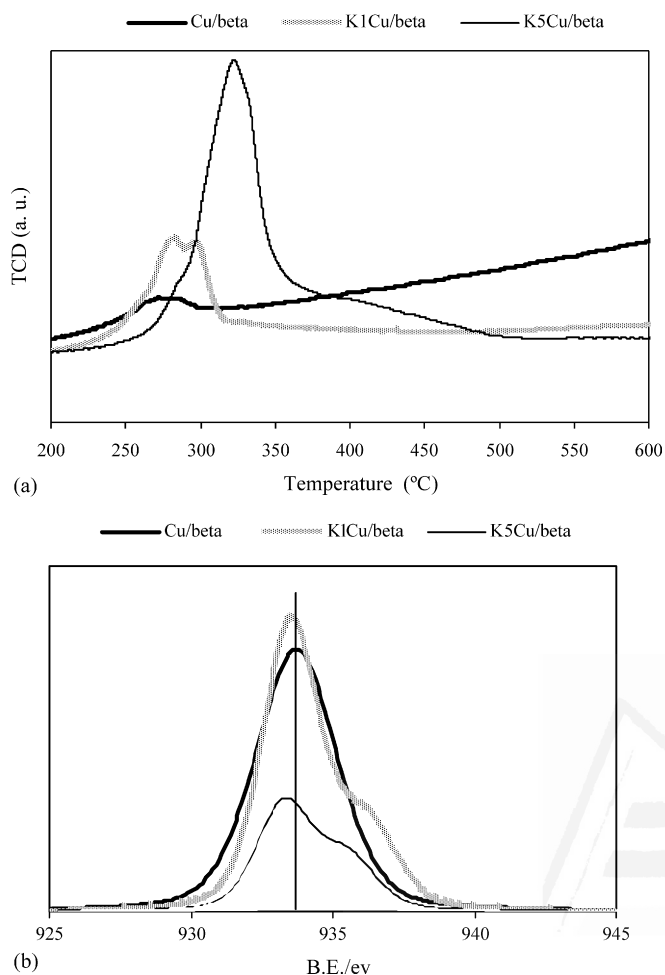


Fig. 3. Copper-based catalysts characterization: (a) TPR-H<sub>2</sub> curves and (b) XPS profiles.

carbon [14]. However, even the intensity of the reduction peaks is higher for the catalysts with potassium, the maximum for the hydrogen consumption peak is shifted to higher temperatures. In addition, note that K5Cu/beta shows a more intense hydrogen consumption peak than K1Cu/beta, but a lower

activity for NO<sub>x</sub> reduction. For these catalysts, the XRD data indicates that the size of metal particles (CuO) increases with the potassium amount. Also, the TEM analysis of the copper catalysts (not shown), reveals an increase of the particle size after potassium addition, being this more important for K5Cu/beta. On the other hand, the XPS profiles in Fig. 3b, after peak deconvolution, shows that for the potassium catalysts two copper species can be assigned [13]: the main peak at 933.6 eV corresponding to CuO, this peak shifts to lower BE energy due to the interaction of Cu with an electropositive element as potassium; and a shoulder at around 936.0 eV which can be assigned to Cu<sup>2+</sup> ionic-exchanged on beta-zeolite or, at least, to a CuO with a more intense interaction with the beta-zeolite support. It is also featured that the increase of the potassium content shifts the two XPS signals to lower BE energy, and also enhances the ratio Cu<sup>2+</sup>/CuO even though a less intense XPS signal is detected, probably due to the presence of a larger amount of potassium which can cover the copper species (CuO and Cu<sup>2+</sup>). The XPS results seem to explain the shift of the TPR-H<sub>2</sub> peak maximum at higher temperatures observed in Fig. 3a. Thus, the decrease of activity for NO<sub>x</sub> reduction at high potassium content seems to be due to an increase in the amount of the less reducible copper species but also to a higher metal particle size and, perhaps, to a lower accessibility to the metal particles. For the cobalt-based catalysts, a similar relation between the potassium-content and the catalysts activity is observed, but the effect of potassium is less pronounced than for the copper catalysts.

To be used in real conditions, it is important to explore the catalysts isothermal performance at other temperatures. For that, the best catalyst K1Cu/beta was selected. The reaction data obtained at 350 °C reveals that, in agreement with TPR curve, the NO<sub>x</sub> reduction decreases from 98 to 88%, the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion is not affected and, finally, the soot consumption rate suffers a more significant decrease from around 260 μg/g<sub>initial soot</sub> s till approximately 60 μg/g<sub>initial soot</sub> s. This notable decrease was previously observed using potassium-bimetallic catalysts supported on alumina [10] and it seems to be consequence of the larger temperature dependence of soot

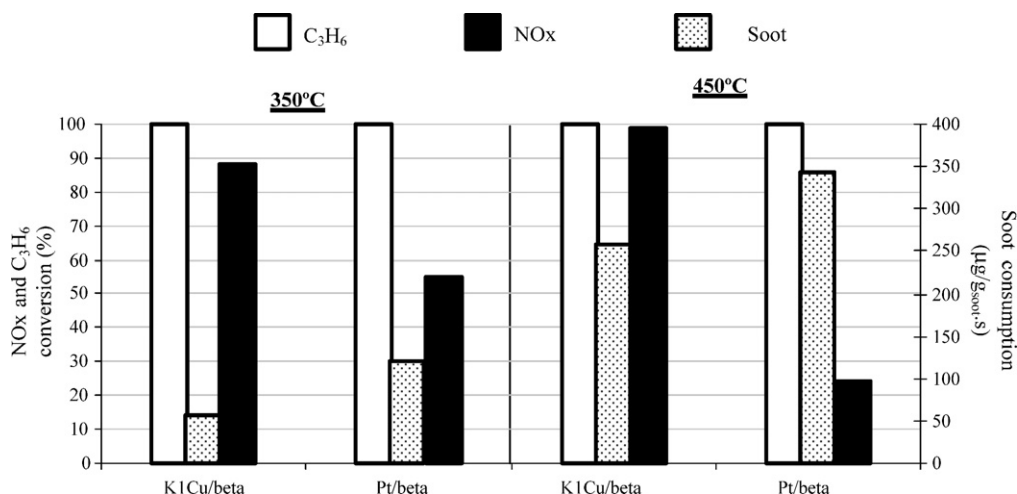


Fig. 4. Isothermal reaction data at 350 and 450 °C for K1Cu/beta and Pt/beta catalysts.

consumption due to the contribution of O<sub>2</sub>-soot reaction which is favored at high temperatures [11,18].

Thus, it can be concluded that K1Cu/beta is a promising catalyst for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from diesel exhaust because it presents, in a C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> containing simulated diesel exhaust, the highest NO<sub>x</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion and a high soot consumption rate, close to the soot emission rate of diesel engine [19]. It is noticeable that with this catalyst, NO<sub>x</sub> is reduced to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> and “NO slip” is not observed as happens for others soot oxidation catalysts [20,21]. Related with the use of copper as catalyst for diesel exhaust, it was reported in the literature that metals such copper and iron can increase the rate of dioxins formation in the presence of chlorine [22,23]. Nevertheless, it has to be underline that the catalysts used in this work are chlorine free (see Section 2).

### 3.2. K1Cu/beta versus Pt/beta

The K1Cu/beta catalyst seems to be effective for simultaneous NO<sub>x</sub> and soot removal in the presence of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>. At this point it is interesting to compare the activity of this catalyst with that of a highly-active deNO<sub>x</sub> HC-SCR platinum based catalyst (Pt/beta) [11]. In a previous study, using identical experimental conditions [10], two regions of activity were clearly observed for the Pt/beta catalyst. At low temperatures ( $T < 300$  °C), the maximum of NO<sub>x</sub> reduction (to N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub>) is observed with a low soot consumption. At high temperatures ( $T > 300$  °C) the maximum of soot consumption is reached however, the NO<sub>x</sub> reduction is low. In conclusion, for the Pt/beta catalyst it is not possible to select a temperature at which both a high level of NO<sub>x</sub> reduction and a high level of soot consumption rate are achieved.

Thus, considering the above commented results, 350 and 450 °C were selected as temperatures for the comparison of K1Cu/beta and Pt/beta performance. The isothermal reaction data (%NO<sub>x</sub>, % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion and soot consumption rate) are shown in Fig. 4. Note that, at both temperatures, the copper catalyst shows the highest NO<sub>x</sub> reduction meanwhile the soot consumption rate is higher for the platinum catalyst. The C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion is identical (100 %) for both catalysts due to the influence of the beta support [10,11]. Thus, it can be concluded that K1Cu/beta catalyst presents the best global performance at 350 and 450 °C, achieving a high soot consumption rate (comparable to platinum catalyst), and the highest NO<sub>x</sub> reduction with the advantage respect to the platinum catalyst, that the main reaction products are N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>.

## 4. Conclusions

At temperatures higher than 300 °C, all noble-free beta-supported catalysts (Co/beta, K1Co/beta, K5Co/beta, Cu/beta, K1Cu/beta, K5Cu/beta) are active for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from a simulated diesel exhaust in the absence of an external reductant.

For the copper based catalyst, the most active one, the addition of a low amount of potassium (less than 1%) increases the NO<sub>x</sub> reduction without any significant effect in soot consumption rate. As consequence, K1Cu/beta is the most promising catalyst.

Respect to Pt/beta catalyst, K1Cu/beta shows, at 350 and 450 °C, the highest NO<sub>x</sub> reduction (to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>) and a comparable high soot consumption rate.

## Acknowledgments

The authors thank the Spanish Government (MEC) (CTQ2005-01358) for the financial support and N. Nejar thanks MAE-AECI her Thesis grant.

## References

- [1] L. Shirnamé-Moré, Diesel Exhaust: A Critical Analysis of Emissions, Exposure and Health Effects, A Special Report of the Institute's Diesel Working Group, Health Effects Institute, Cambridge, MA, 1995, p. 221.
- [2] [www.dieselnit.com](http://www.dieselnit.com).
- [3] Diesel Exhaust Emissions Control, Developments in Regulation and Catalytic Systems, SP-1581, SAE International, Society of Automotive Engineers, USA, 2001.
- [4] Y. Teraoka, K. Kanada, Appl. Catal. B: Environ. 34 (2001) 73.
- [5] D. Fino, P. Fino, G. Saracco, V. Specchia, Appl. Catal. B: Environ. 43 (2003) 243.
- [6] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, Appl. Catal. B 43 (2003) 281.
- [7] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, Catal. Today 95 (2004) 839.
- [8] V.G. Milt, M.A. Ulla, E.E. Miró, Appl. Catal. B: Environ. 57 (2005) 13.
- [9] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, Catal. Commun. 6 (2005) 79.
- [10] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, in: Proceedings of the Fourth International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg, Germany, June 5–8, (2005), p. 96.
- [11] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, J.N. Rouzaud, A.R. Vaccaro, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas Martínez de Lecea, J. Catal. 218 (2003) 111.
- [12] A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B: Environ. 58 (2005) 1.
- [13] M.N. Debbagh-Boutarcouch, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M. Soussi, C. Salinas-Martínez de Lecea, SECAT'03, Torremolinos, Spain, p. 259.
- [14] M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, Appl. Catal. B 25 (2000) 11.
- [15] V.G. Milt, C.A. Querini, E.E. Miró, M.A. Ulla, J. Catal. 220 (2003) 424.
- [16] M.L. Pissarello, V.G. Milt, M.A. Peralta, C.A. Querini, E.E. Miró, Catal. Today 75 (2002) 465.
- [17] V.G. Milt, M.L. Pissarello, E.E. Miró, C.A. Querini, Appl. Catal. B 41 (2003) 397.
- [18] A. Bueno-López, M.J. Illán-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, in: Proceedings of the Fourth International Conference on Environmental Catalysis, Heidelberg, Germany, June 5–8, 2005.
- [19] P.G. Harrison, I.K. Ball, W. Daniell, P. Lukinskas, M. Céspedes, E.E. Miró, M.A. Ulla, Chem. Eng. J. 95 (2003) 47.
- [20] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 35 (2002) 159.
- [21] M. Seipenbusch, J. van Erven, T. Schalow, A.P. Weber, A.D. Van Langeveld, J.C. Marijnissen, S.K. Friedlander, Appl. Catal. B 55 (2005) 31.
- [22] P.H. Taylor, D. Lenoir, Sci. Total Environ. 269 (2001) 1.
- [23] E. Finocchio, G. Busca, M. Notaro, Appl. Catal. B 62 (2005) 12.



## *Anexo IV*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# Performance of potassium-promoted catalysts for NO<sub>x</sub> and soot removal from simulated diesel exhaust

N. Nejar and M. J. Illán-Gómez\*

*Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, P.O. Box. 99 Alicante, 03080 Spain*

In order to elucidate the effect of support in the catalytic performance, two selected potassium-promoted catalysts (K1Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) were tested for the simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal from a simulated diesel exhaust. For comparative purpose, the behaviour of a platinum catalyst (Pt/beta) was also studied. Isothermal experiments revealed that the potassium-promoted catalysts show a high activity for NO<sub>x</sub>/soot removal in the 350–450 °C temperature range. In addition, the catalysts present the advantage that the main reaction products are N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Among the catalysts tested, KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presents the best global performance at 450 °C: the highest soot consumption rate, even higher than the platinum catalysts, and a high NO<sub>x</sub> reduction.

**KEY WORDS:** diesel; soot; NO<sub>x</sub>; C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>; bimetallic; Pt; K; Cu; beta; alumina.

## 1. Introduction

To achieve the current and upcoming environmental policy related to NO<sub>x</sub> and particulate matter (soot) emission from diesel engines, the use of after treatment catalytic technologies is required. The major challenges still include controlled oxidation of soot under nominal operation conditions and reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> under the lean exhaust conditions. Filters are considered the technology that will be implemented for soot removal. However, periodic oxidation of trapped soot to CO<sub>2</sub> with NO<sub>2</sub> (generated from NO using a platinum based catalyst) or with O<sub>2</sub> is needed [1]. Two alternatives are available for NO<sub>x</sub> reduction to N<sub>2</sub>: (1) the selective reduction of NO<sub>x</sub> to N<sub>2</sub> using ammonia (or urea as a precursor) (SCR) and (2) the selective reduction by hydrocarbons (HC-SCR) that are available in the exhaust gas. In order to control the emission of both pollutants (soot and NO<sub>x</sub>) in diesel exhaust, the best option seems to be the use of combined systems composed of filters for soot oxidation and SCR catalysts for NO<sub>x</sub> reduction [2,3].

A possible alternative to these complex systems, based on the well-known capacity of carbonaceous materials for NO<sub>x</sub> reduction, is the simultaneous removal of both components using only one catalyst [4–10]. In this way, we have recently reported that potassium-promoted cobalt and copper catalysts are efficient for the conversion of NO<sub>x</sub> and soot to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. This conversion occurs in simulated diesel exhaust in the typical range of temperature for gas emissions (250 °C < *T* < 450 °C) [10,11]. In these studies, copper-based catalysts showed the best behaviour at 450 °C. In this paper, we analyse the performance of the two more

active potassium–copper catalysts (KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and K1Cu/beta) in order to determine the effect of support. For this purpose an extensive characterization of the catalysts was carried out. As reference, a highly active de-NO<sub>x</sub> HC-SCR catalyst (Pt/beta) [12] was also used.

## 2. Experimental

A charcoal (C), prepared from a Spanish high-volatile A bituminous coal by pyrolysis (N<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h), was used as model soot. The physical characteristics of the charcoal (C), elemental analysis, ash content in dry bases, average particle size and BET surface area, are given in Table 1.

To obtain the catalysts, the metals (K and Cu) were added to the support (beta or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by excess solution impregnation, using aqueous metal nitrate solutions (10 mL/g of support). The beta zeolite, supplied by Zeolyst (CP814E), has a SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> molar ratio of 25, an average particle size of 0.02 μm (forming aggregates of different sizes) and a BET surface area of 680 m<sup>2</sup>/g. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supplied by Across has a BET surface area of 90 m<sup>2</sup>/g. The solution mixture was exposed to an air flow to evaporate the water and, then, dried at 110 °C for 12 h. Subsequently, the catalysts were calcined in air at 400 °C for 2 h. The Pt/beta catalyst was obtained by the ionic exchange method, using a 3.10<sup>−4</sup> M aqueous solution of the metal precursor ([Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>). The exchanged zeolite was filtered, washed with de-ionized water, dried at 110 °C for 12 h, calcined at 550 °C during 5 h and finally reduced at 350 °C in pure H<sub>2</sub> atmosphere for 8 h. The metal contents of catalysts were determined by ICP (Perkin–Elmer, Optimal 3000) and Table 2 shows the results obtained.

The reducibility of the catalysts was determined by Temperature-Programmed Reduction (TPR-H<sub>2</sub>). The

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: illan@ua.es



Table 1  
Characteristics of the model soot

Model soot	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μm)	C (w/w)%	H (w/w)%	N (w/w)%	S (w/w)%	Ash (w/w)%
Charcoal	<4	<1	71.8	2.5	2.2	0.9	11.7

Table 2  
Nomenclature and metal content of catalysts

Catalysts	Wt. % K:M (M = Cu or Pt)
K1Cu/beta	1:4
KCu2/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7:4
Pt/beta	0:1

TPR-H<sub>2</sub> was performed in an automatic apparatus (Pulse Chemisorb 2705; Micromeritics) equipped with a thermal conductivity detector. The catalyst (0.1 g) was submitted to a heat treatment (10 °C/min up to 900 °C) in a flow (60 mL/min) of a gas mixture containing 5% H<sub>2</sub> in N<sub>2</sub>. In addition, “*in situ*” XRD in different conditions (2002 Seifert powder diffractometer, equipped with a high temperature cell, using a scanning rate of 2 °C/min and Cu K<sub>α</sub> radiation source), XPS (using a VG-Microtech Multilab electron spectrometer, a Mg K<sub>α</sub> radiation source and a chamber pressure lower than 5 × 10<sup>-10</sup> mbar) and TEM (using a JEOL, model JEM-2010, microscope) were used to characterize the catalysts.

The NO<sub>x</sub>/soot reaction was carried out, at atmospheric pressure, in a quartz-tube fixed-bed reactor. The feed consisted of a gas mixture containing 600 ppm NO, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He. The amount of sample (soot + catalyst) and the total flow rate were 500 mg and 100 mL/min, respectively. A soot/catalyst weight ratio of 1/3 was used [10]. The soot was physically mixed with the catalyst by using a spatula (loose contact). The outlet gases were continuously analyzed with a chemiluminescence NO–NO<sub>2</sub> analyser (Signal 4000VM) and discontinuously analysed by a gas

chromatograph (HP 6890 Plus Series), equipped with a thermal conductivity detector, using two serial columns Porapak Q 80/100 (for the separation of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O) and Molecular Sieve 13X (for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> and CO separation) joined by a six-way valve. To determine the catalysts activity, isothermal reactions at 350 and 450 °C were carried out. Previous to the reaction, the catalyst/soot were heated in helium at the reaction temperature (350 or 450 °C) and, after that, the reaction atmosphere was switched to the mixture (600 ppm NO/1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> /5% O<sub>2</sub> in He). Pt/beta catalyst was submitted to an “*in situ*” activation treatment in H<sub>2</sub> (350 °C, 12 h) before reaction.

### 3. Result and discussion

#### 3.1. Catalytic performance

Considering the previous results obtained in TPR experiments for potassium–copper catalysts [10,11], isothermal reactions at 350 and 450 °C were carried out. Figure 1 shows the percentage of NO<sub>x</sub> reduction, the percentage of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion, and the soot consumption rate in μg/g<sub>initial soot</sub>·s (calculated from CO<sub>2</sub> evolution data) for the two potassium-promoted catalysts. Also, the data corresponding to Pt/beta catalyst was included for comparative purpose. With the exception of Pt/beta, the catalysts were not reduced before reaction (see experimental section). As expected [10,11], the activity of potassium-promoted catalysts for simultaneous NO<sub>x</sub>/soot removal increases with temperature.

At 350 °C, the K1Cu/beta catalyst presents the highest NO<sub>x</sub> conversion (close to 90%), however, the soot consumption rate is lower than the corresponding to platinum catalyst. For the two catalysts supported on

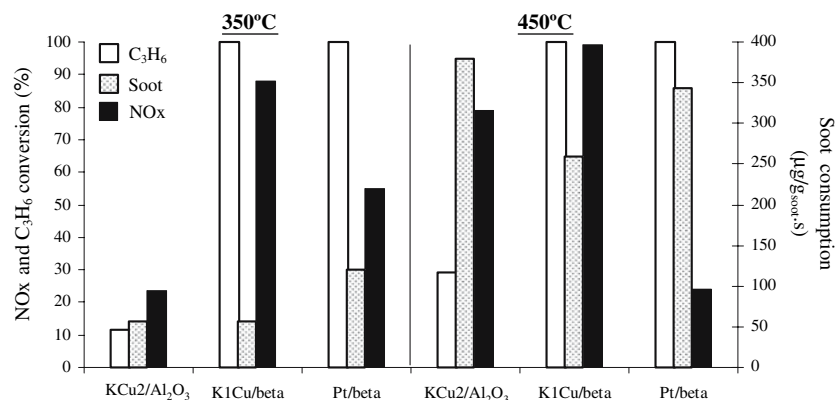


Figure 1. Isothermal reaction activity data at 350 and 450 °C.

beta zeolite (K1Cu/beta and Pt/beta), the 100%  $\text{C}_3\text{H}_6$  conversion is achieved due to the acidity of the support [12]. The  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  shows the lowest activity for both  $\text{NO}_x$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  conversion as well as the lowest soot consumption rate.

The reaction data obtained at 450 °C shows that, as expected for potassium–copper catalysts [10,11], a  $\text{NO}_x$  reduction increase. This enhancement is slight for K1Cu/beta (from 88 to 98%) and very large for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (from 25 to 80%). The soot consumption rate is also improved as temperature increases. This acceleration of soot consumption is due to the contribution of oxygen at high temperature [12,13]. This is especially significant for the  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst: from around 12  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{initial soot}}\cdot\text{s}$  until approximately 380  $\mu\text{g}/\text{g}_{\text{initial soot}}\cdot\text{s}$ . In comparison with the platinum catalyst, the two potassium-promoted catalysts feature a high  $\text{NO}_x$  conversion but, only, the  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst presents a higher soot consumption rate. In fact, this catalyst shows the highest soot consumption rate at 450 °C. With respect to the  $\text{C}_3\text{H}_6$  conversion, there is no effect for K1Cu/beta, although a notable increase is observed for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  [10,11]. Thus, at 450 °C, the two potassium-promoted catalysts present a better performance than platinum. Among catalysts,  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  demonstrates the highest soot consumption rate, even higher than platinum catalyst and K1Cu/beta shows the highest  $\text{NO}_x$  conversion. These catalysts present the advantage that the main reaction products are  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  [10,11]. The amount of CO generated during the reaction, under the experimental conditions used, is not significant indicating that the partial oxidation of soot is not taking place. It has been recently published that the addition of transition metal can inhibit the loss of potassium [14].

Finally, to check the possible catalyst deactivation due to the loss of potassium at reactions conditions, the potassium-promoted catalysts, were used in several consecutive runs (at 450 °C). The invariable catalytic performance (activity and products emission) indicates the stability of potassium at reaction conditions.

### 3.2. Catalysts characterization

In order to understand the effect of support in the catalytic performance, the catalysts were characterized by using TPR- $\text{H}_2$ , XRD, XPS and TEM techniques.

Considering that the  $\text{NO}_x$  reduction with carbon materials follows a redox mechanism [15,16], the oxidation state of the catalysts, in the reaction conditions, determines its activity. To obtain information about the reducibility of the metal compounds (mainly metal oxides), TPR- $\text{H}_2$  experiments were carried out. The peaks shown in figure 2 indicates the  $\text{H}_2$  consumed by the reduction of metal oxides and the temperature of maximum  $\text{H}_2$  consumption can be used to compare the reducibility of catalysts. For the two potassium-promoted catalysts a

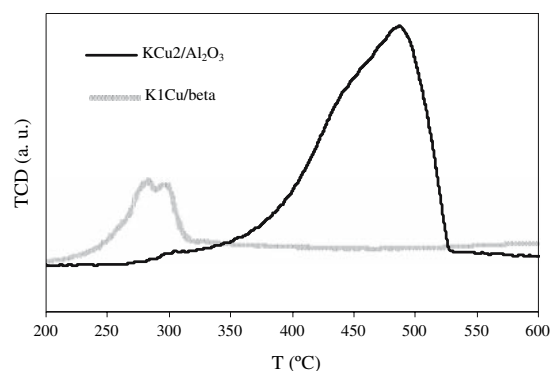
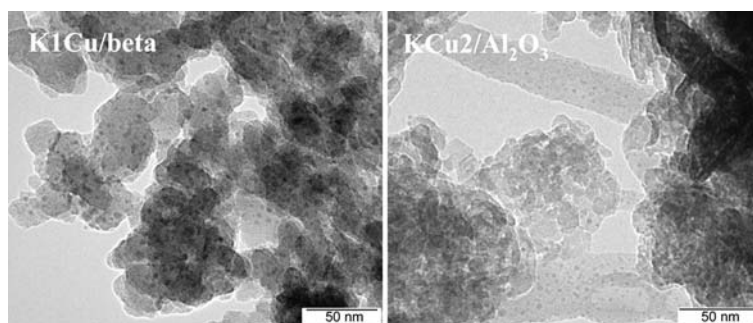


Figure 2. TPR- $\text{H}_2$  curves for K1Cu/beta and  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

broad hydrogen consumption peak is observed, however the height of the peaks and the temperature for the maximum  $\text{H}_2$  consumption are different. Therefore a larger  $\text{H}_2$  consumption is observed for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , which indicates that a higher fraction of copper oxide has been reduced. This fact, considering previous results [10,11], has to be a consequence of the higher potassium content of  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , which seems to facilitate the reduction of copper. In addition, the temperature for the maximum  $\text{H}_2$  consumption is lower for K1Cu/beta (around 270 °C) than for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (around 480 °C). It must be noted that the copper supported on beta zeolite is clearly more easily reduced than the copper supported on alumina, even though the amount of copper reduced is lower in the former catalyst. In a previous study using potassium-catalysts supported on beta zeolite, we found that the reducibility of copper decreases as potassium content increases [11]. In this case, although the potassium content is higher for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , the shift to a higher temperature is much more pronounced, which indicates, possibly, the effect of alumina support. In this sense, it is well-known that when alumina is used as support, the formation of metal oxides with an intimate contact with alumina can take place during calcination [17,18]. On the other hand, the interaction between beta zeolite and CuO seems to be low because the temperature for maximum  $\text{H}_2$  consumption is similar to the corresponding to unsupported CuO.

The TEM micrographs of fresh catalysts in Figure 3 features that the distribution of copper is mainly homogeneous on both catalysts but, the mean particle size is slightly larger for K1Cu/beta than for  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . This fact reflects the effect of support and it seems to explain the TPR- $\text{H}_2$  curves as a weak interaction between copper oxides and beta zeolite is expected for larger particle size. In addition, the lower  $\text{H}_2$  consumption observed for K1Cu/beta is consistent with a larger particle size of copper oxides.

The XRD spectra obtained in different conditions (fresh catalysts at room temperature (a), catalysts at 350 °C (in inert atmosphere) and after a “*in situ*”

Figure 3. TEM micrographs for K1Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

reduction in pure  $\text{H}_2$  (500 °C, 1 h) (b), catalysts at 350 °C in reaction mixture (c), catalysts at 450 °C in inert atmosphere (d), catalysts at 450 °C in reaction mixture (e)) are shown in figure 4. In the XRD spectra of fresh catalysts (spectrum a), the absence of peaks is the consequence of the high dispersion of metal species in both catalysts. After a standard reduction treatment [10,11] (spectrum b), the peaks corresponding to  $\text{Cu}^0$  are more clearly observed in K1Cu/beta than on KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for which only a small peak at ca. 43° is found. In addition, the later catalyst presents a wide and small band in the range of 36–39° which seems to be related with the presence of CuO. The presence of CuO seems to justify the low activity shown by KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350 °C (see figure 1). The different intensity of the  $\text{Cu}^0$  peak could be related with a larger mean particle size of  $\text{Cu}^0$  on K1Cu/beta than on KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This also agrees with TEM results (see figure 3). On the other hand, it seems that the fraction of reduced copper is higher for K1Cu/beta than for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as can be expected according to TPR- $\text{H}_2$  (see figure 2). In the gas mixture at 350 °C (spectrum c), the presence of CuO, in addition to  $\text{Cu}^0$ , is observed for K1Cu/beta. For KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the small peak corresponding to  $\text{Cu}^0$  disappears and the intensity of the band at ca. 36–39° seems to slightly increase. After heating it in inert gas until 450 °C (spectrum d), the peak corresponding to  $\text{Cu}^0$  is observed only for K1Cu/beta. In the gas mixture at 450 °C (spectra e), the peak corresponding to CuO appears again. The absence of peaks for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (except the wide band at ca. 36–39°) is probably due to the small particle size of copper species (Cu or Cu<sub>2</sub>O) which must be present. (It must be noted that the KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> shows a high activity at 450 °C which presupposes the presence of reduced copper species.)

Finally, figure 5 presents the normalized XPS profiles of K1Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. For K1Cu/beta [11], two peaks are observed after analysis:

- The main peak at 933.6 eV corresponding to CuO. This peak shifts to lower B.E. due to the interaction of Cu with an electropositive element as potassium.
- A shoulder at around 936.0 eV which can be assigned to  $\text{Cu}^{2+}$  ionic-exchanged on beta zeolite

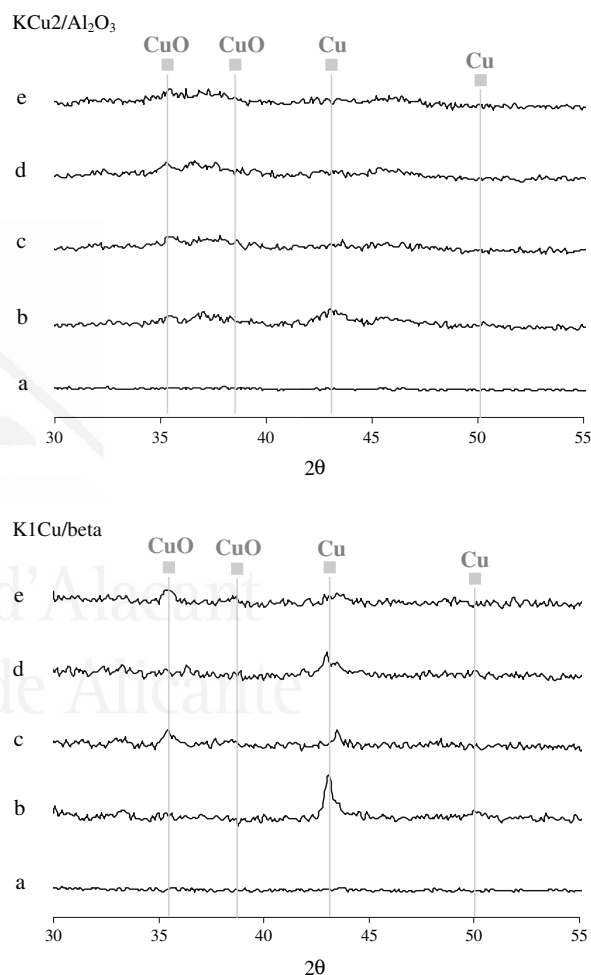


Figure 4. DRX at different conditions for K1Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: (a) fresh catalysts at room temperature, (b) reduced catalysts ( $\text{H}_2$ , 500 °C, 1 h) at 350 °C, (c) catalysts after 1 h in the reaction mixture (600 ppm NO + 5%  $\text{O}_2$ , He) at 350 °C, (d) catalysts at 450 °C in inert atmosphere ( $\text{N}_2$ ) and (e) catalysts after 1 h in the reaction mixture (600 ppm NO + 5%  $\text{O}_2$ , He) at 450 °C.

or, at least, to a CuO with a more intense interaction with the beta zeolite.

For KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> only one wide peak at 933.5 eV attributed to CuO is observed. The width of this peak seems to indicate the presence of different type of copper

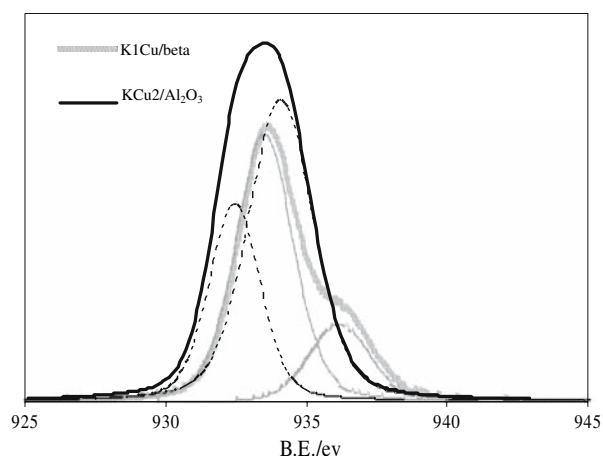


Figure 5. XPS profiles for K1Cu/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

oxides. In fact, the peak analysis shows two possible contributions to the CuO peak: a highest intensity peak at 934.2 eV and a lowest intensity peak at 932.5 eV. These two peaks could indicate the presence of two types of CuO. The main type is that which appears at high B.E. value corresponds to a CuO with a more intense interaction with support. This interpretation agrees with TPR-H<sub>2</sub> results (figure 2) as the temperature for the maximum H<sub>2</sub> consumption peak is notably higher for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than for K1Cu/beta.

Regarding the intensity of XPS peaks, a higher intensity is observed for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, even though its potassium content is higher than that of K1Cu/beta [11]. This seems to indicate that the fraction of copper species on the surface is higher in KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than in K1Cu/beta. Effectively, the Cu/O atomic ratio calculated from XPS data is higher for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than for K1Cu/beta (0.018 versus 0.012). This result confirms that particle size of copper species is smaller in KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than in K1Cu/beta.

### 3.3. Overview

The extensive characterization of the two potassium-promoted catalysts brings valuable information that allows us to understand their catalytic performance. Thus, the low activity featured by KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 350 °C (see figure 1) is a consequence of the low reducibility of this catalyst (see figure 2). In fact, this catalyst exerts a significant increase of activity when the reaction was carried out at 450 °C because, at this temperature, the reduction of copper species has already taken place. The K1Cu/beta catalyst presents activity at the two temperatures used because it is more easily reduced (see figure 2). In this sense, note that the increase of temperature does not affect significantly the catalytic performance of K1Cu/beta catalyst. Comparing the two catalysts, the activity for NO<sub>x</sub> reduction seems to be related, as expected according to the reaction

mechanism, with the fraction of reduced copper. However, the soot consumption rate does not follow the same trend as it is higher, mainly at 450 °C, for KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This observation seems to be related with the higher dispersion of metal particles on KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is also related, with the fact that metal oxides can catalyse the oxidation of soot [19–22]. Finally, as it was above commented, the support acidity seems to explain the difference in the C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion [12].

It can be concluded that potassium-promoted catalysts are promising for the NO<sub>x</sub>/soot removal from diesel exhaust because they present the highest values for both NO<sub>x</sub> reduction and soot consumption rate. It is noticeable that with these catalysts, NO<sub>x</sub> is reduced to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> and “NO slip” is not observed as occurs with other soot oxidation catalysts [23,24]. In addition, because the catalysts used in this work are chlorine free, they do not increase the rate of dioxins formation, as it was found for chlorine containing catalysts [25,26].

Finally, among the two potassium-promoted catalysts, KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seems to be the most interesting because it shows the highest soot consumption rate, even higher than Pt/beta catalyst, and a high activity for NO<sub>x</sub> reduction. In addition, the use of alumina as catalyst support presents the advantage of a higher chemical, mechanical and thermal resistance. The low activity of the KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion is not a significant disadvantage, due to the low concentration of hydrocarbon emitted by the real diesel engines.

## 4. Conclusions

The two studied potassium-promoted catalysts (KCu1/beta and KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) are efficient for the NO<sub>x</sub>/soot removal, to N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>, from a simulated diesel exhaust in a convenient temperature range. By comparing with Pt/beta catalyst, the potassium-promoted catalysts combine a high activity for NO<sub>x</sub> reduction and a high soot consumption rate. Among catalysts tested, KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seems to be the most promising because it presents, at 450 °C, the highest soot consumption rate (even higher than Pt/beta catalyst) and a high NO<sub>x</sub> reduction. In addition, this catalyst has the adequate physical, chemical, and thermal resistance to be used in real conditions.

The analysis of the effect of support allows us to conclude that:

- The nature of the support affects the reducibility of copper species because it depends on the copper-support interaction. For KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a more intense metal-support interaction is observed.
- The dispersion of copper oxides depends on the support, being KCu2/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> which shows the highest dispersion.



## Acknowledgments

The authors thank the Spanish Government (MEC) (CTQ2005-01358) for the financial support and N. Nejar thanks MAE-AECI her Thesis grant.

## References

- [1] W.S. Epling, *Catal. Today* 114 (2006) 1.
- [2] [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com).
- [3] Diesel Exhaust Emissions Control. Developments in regulation and catalytic systems, SP-1581. SAE International, Society of Automotive Engineers, USA, 2001.
- [4] Y. Teraoka and K. Kanada, *Appl. Catal. B Environ.* 34 (2001) 73.
- [5] S. Kureti, W. Weisweiler and K. Hizbullah, *Appl. Catal. B* 43 (2003) 281.
- [6] S. Xiao, K. Ma, X. Tang, H. Shaw, R. Pfeffer and J.G. Stevens, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 107.
- [7] W. Weisweiler, K. Hizbullah and S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 140.
- [8] S. Kureti, W. Weisweiler and K. Hizbullah, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 281.
- [9] K. Hizbullah, S. Kureti and W. Weisweiler, *Catal. Today* 93 (2004) 839.
- [10] N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 70 (Special issue 4th International Conference on Environmental Catalysis), (2007) 261.
- [11] N. Nejar and M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (Special issue APAC 2005), (2007) 262.
- [12] J.M. García-Cortés, J. Pérez-Ramírez, J.N. Rouzaud, A.R. Vaccaro, M.J. Illán-Gómez and C. Salinas Martínez de Lecea, *J. Catal.* 218 (2003) 111.
- [13] A. Bueno-López, D. Lozano-Castelló, I. Such-Basáñez, J.M. García-Cortés, M.J. Illán-Gómez and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B: Environ.* 58 (2005) 1.
- [14] H. An and P.J. McGinn, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 46.
- [15] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic and C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 97.
- [16] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano and C. Salina-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 9 (1995) 976.
- [17] Z. Hou, O. Yolota, T. Tanaka and T. Yamashita, *Appl. Catal. A: Gen.* 253 (2003) 381.
- [18] J. Juan-Juan, M.C. Román-Martínez and M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A: Gen.* 301 (2006) 9.
- [19] C.A. Querini, L.M. Cornoglia, M.A. Ulla and E.E. Miró, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 165.
- [20] G. Mul, J.P. Neeft, F. Kapteijn, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 6 (1995) 339.
- [21] S. Wang and B.S. Haynes, *Catal. Comm.* 4 (2003) 591.
- [22] H. An, C. Kilroy, P.J. McGinn *Catal. Today* 98 (2004) 423.
- [23] A. Setiabudi, B.A.A.L. van Setten, M. Makkee and J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B* 35 (2002) 159.
- [24] M. Seipenbusch, J. van Erven, T. Schalow, A.P. Weber, A.D. Langeveld, J.C. Marijnissen and S.K. Friedlander, *Appl. Catal. B* 55 (2005) 31.
- [25] P.H. Taylor and D. Lenoir, *Sci. Total Environ.* 269 (2001) 1.
- [26] E. Finocchio, G. Busca and M. Notaro, *Appl. Catal. B* 62 (2005) 12.

## *Anexo V*



Universitat d'Alacant  
Universidad de Alicante





# Catalytic removal of NO<sub>x</sub> and soot from diesel exhaust: Oxidation behaviour of carbon materials used as model soot

N. Nejar<sup>a</sup>, M. Makkee<sup>b</sup>, M.J. Illán-Gómez<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> *Department of Inorganic Chemistry, University of Alicante, P.O. Box 99, Alicante 03080, Spain*

<sup>b</sup> *TU Delft, Section of Catalysis Engineering, Julianalaan 136, NL 2628 BL Delft, The Netherlands*

Received 22 December 2006; received in revised form 20 March 2007; accepted 27 March 2007

## Abstract

For NO<sub>x</sub>/soot laboratory experiments, different carbon materials have been used as model soot. In this work, the behaviour of two carbon materials (a charcoal and a synthetic soot from Degussa) is compared with that of a real diesel soot. The performance of the three carbon materials in synthetic air and in an O<sub>2</sub> + NO gas mixture was compared, both in the presence and in the absence of the KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The properties of the carbon materials, including microstructure, elemental analysis, ash content and ash composition determine its reactivity, which is higher in NO<sub>x</sub> atmosphere than in synthetic air. The use of the KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst increases the NO<sub>x</sub> reduction, the soot consumption rate and the selectivity towards N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. Charcoal A3 and Printex-U can be accepted as model substances representing upper and lower limits of diesel soot reactivity. © 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Soot; NO<sub>x</sub>; TEM; DRIFTS; K; Cu

## 1. Introduction

Nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) and particulate matter (PM), also called soot, count to be among the most harmful substances found in the diesel exhaust gases. Due to their chemical composition and extremely small size (<10 μm), diesel particulates originate serious health and environmental problems [1–3]. These soot particles, consisting of a carbonaceous solid core with adsorbed hydrocarbons, sulphates, and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), exhibit a highly defective structure and are highly functionalised [3–6].

Diesel vehicles are among others the major emission sources of nitrogen oxides and particulate matter. Since diesel exhaust gas contains a large amount of oxygen, the three-way catalyst cannot be used. Currently, a system consisting of a soot filter combined with a SCR-deNO<sub>x</sub> catalyst, using different reduction agents [7,8] seems to be the best option, however, is highly complex [2,3]. A promising alternative could be the use of a catalyst being able to remove both pollutants [9–22].

For NO<sub>x</sub>/soot laboratory experiments, different carbon materials have been used as model soot. These include activated carbons, charcoals, synthetic soot, and carbon black [4,5,18–24]. The use of a model soot carbon particle is suitable for the screening of the catalysts to be employed in the catalytic traps in order to speed-up the research, however, the real performance of the chosen catalyst must be checked with real diesel soot by testing the trap on the diesel pipe tail. In this work, the oxidation behaviour of two carbon materials (a charcoal and a synthetic soot from Degussa) are compared with that of a real diesel soot. Therefore, the performance of the three carbon materials in synthetic air and in an O<sub>2</sub> + NO gas mixture was compared, both in the presence and in the absence of the KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. This catalyst was selected based on our previous results using charcoal as model soot [20,21].

## 2. Experimental

In this work, three carbon materials were used: a charcoal (A3), prepared from a Spanish high-volatile bituminous coal by pyrolysis (N<sub>2</sub>, 500 °C, 2 h), a synthetic soot from Degussa (Printex-U), and a real diesel soot (soot) obtained in idle conditions from a Turbo-diesel Nissan 2.0 engine. Tables 1 and 2 show the properties of these carbon materials. To prepare the

\* Corresponding author. Tel.: +34 965903975; fax: +34 965903454.

E-mail address: [illan@ua.es](mailto:illan@ua.es) (M.J. Illán-Gómez).



Table 1  
Characteristics of carbon materials

Sample	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Particle size (μm)	C (wt.%)	H (wt.%)	N (wt.%)	S (wt.%)	O (wt.%)	Ash (wt.%)
A3	<4	<1	71.76	2.51	2.20	0.86	22.7	11.7
Soot	20	0.03	84.73	1.05	0.49	0.79	12.9	4.0
Printex-U	95	0.03	90.50	0.70	0.22	0.15	8.4	–

Table 2  
Ash composition (XRF) for A3 and soot

Sample	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	SiO <sub>2</sub> (wt.%)	K <sub>2</sub> O (wt.%)	CaO (wt.%)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (wt.%)	ZnO (wt.%)
A3	16.3	41.1	5.0	3.7	26.8	0.3
Soot	0.6	5.2	0.6	6.3	36.1	32.0

KCu<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the metals (K, Cu) were added to alumina support (γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) by excess solution impregnation; using metal nitrate solutions to obtain the required amount of metals (K: 7 wt.%; Cu: 4 wt.% determined by ICP).

For elemental analysis, the samples were combusted in oxygen up to 1000 °C. The gaseous products were flushed with He carrier through the reducing reactor, so the emerging gasses were only CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub> that were quantified by gas chromatography. The balance component is thought to be oxygen.

Ash content in carbon samples were determined by burning carbon samples in oven at 680 °C during 12 h. Chemical analyses of major and minor trace elements in ash solid of carbon samples were performed by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using an energy-dispersive spectrometer (Philips model PW1480). In this paper the content of element are expressed as weight percentage (wt.%).

The functional groups of the carbon samples surface were analyzed using diffuse reflectance infrared Fourier transformed (DRIFTS). A Thermo Nicolet Nexus spectrometer with a MCT detector and a Spectratech diffuse reflectance accessory equipped with a high temperature cell was used. Carbon samples were diluted with KBr for about 1:100 mass ratio and stored in situ at 120 °C. All spectra were recorded from 4000 to 700 cm<sup>−1</sup> by collection of 64 scan at 4 cm<sup>−1</sup> resolution. DRIFT spectra of both the background (only KBr) and the KBr-exposed carbon samples were taken at room temperature under He.

BET surface area was measured by N<sub>2</sub> adsorption at 77 K using an automatic system (Autosorb 6B, QUANTACROME).

The microstructure of the carbon materials was investigated with transmission electron microscopy (TEM) using a JEOL model JEM-2010 microscope.

The reactivity of carbon samples (A3, Printex-U and soot) was determined using thermo gravimetric analysis (TG) (Stanton Redcroft STA-780). For that, the carbon materials were heated at 10 °C/min up to 750 °C in different atmospheres: (i) synthetic air and (ii) 600 ppm NO + 5% O<sub>2</sub>, in N<sub>2</sub>. The amount of sample and the total flow rate were 10 mg and 100 ml/min, respectively. A soot/catalyst mass ratio of 1/3 was used and the soot was physically mixed with the catalyst by using a spatula. In order to remove volatile material adsorbed in

carbon materials, in some cases, the soot + catalyst mixture was submitted to a heat treatment in N<sub>2</sub> (10 °C/min up to 500 °C, 100 ml/min) before TG experiments. In addition, isothermal reactions at 350 °C in 600 ppm NO + 5% O<sub>2</sub> atmosphere were carried out for the three carbon materials with TG technique.

To evaluate the soot oxidation rate and the NO<sub>x</sub> reduction in more realistic conditions [25], the NO<sub>x</sub>/soot reaction (isothermal reaction at 450 °C) was also performed in a different experimental system composed by a quartz-tube fixed-bed reactor connected to a NO<sub>x</sub> analyzer and a gas chromatograph for gas analysis. The feed consisted of a gas stream containing 600 ppm NO, 1700 ppm C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and 5% O<sub>2</sub>, balanced with He. The amount of sample (soot + catalyst) and the total flow rate were 500 mg and 100 ml/min, respectively. A soot/catalyst weight ratio of 1/3 was also used and the soot was physically mixed with the catalyst by using a spatula. The outlet gases were continuously analyzed with a chemiluminescence NO–NO<sub>2</sub> analyzer (Signal 4000VM) and discontinuously analyzed by a gas chromatograph (HP 6890 Plus Series), equipped with a thermal conductivity detector, using two serial columns (Porapak Q 80/100, for separation of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O) and Molecular Sieve 13X for O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, and CO) joined by a six-way valve.

### 3. Result and discussion

#### 3.1. Carbon samples characterization

Table 1 shows the elemental composition, the BET surface area, as well as the average particle size and the ash content in dry bases of A3, Printex-U and soot. A3 shows the lowest BET surface area and the largest particle size meanwhile, Printex-U shows the highest BET surface area. Printex-U and soot present almost the same particle size. The carbon content ranges from 72% for A3 to higher than 90% for Printex-U. The carbon content of soot (85%) is in between this range but closer to that of A3. The oxygen content of soot is also between A3 and Printex-U. Apart from this, a remarkable similarity in hydrogen and nitrogen content for soot and Printex-U is observed. Another feature is that the sulphur contents of soot and A3 are similar.

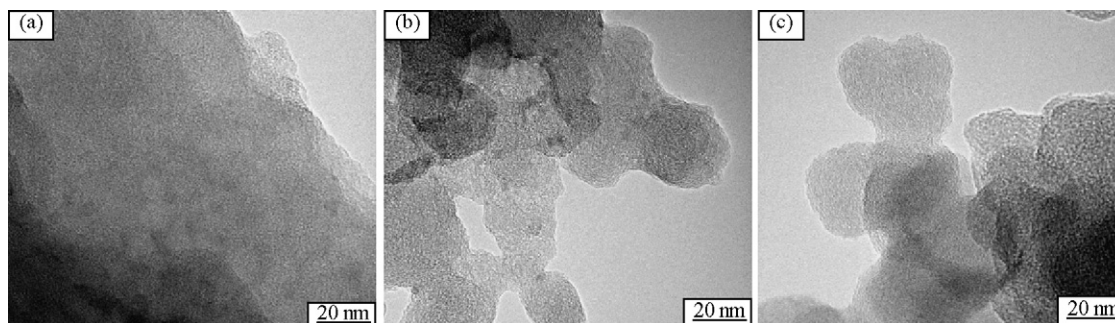


Fig. 1. TEM images of: (a) A3, (b) soot, and (c) Printex-U.

Printex-U is an ash-free carbon material, but A3 and soot present a significant amount of ash (the later from engine lubricating oil and from diesel engine), much higher for A3. Ash composition for these two carbon materials, obtained by XRF, is shown in Table 2. A high content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  is found in both carbons. Soot presents also a significant amount of  $\text{ZnO}$  (from diesel engine) and A3 features a high percentage of  $\text{K}_2\text{O}$ , even though the  $\text{CaO}$  content is lower than that in soot.

As expected, from the point of view of morphology and microstructure there are no significant differences between soot and Printex-U. It is known that soot from various sources is structurally similar to commercial carbon black [23,26]. Fig. 1 features the TEM images of the three carbon materials studied. A3 (Fig. 1a) shows a different morphology compared to soot and Printex-U, presenting an amorphous structure and very short-range structural graphitic layer. The spherical particles (characteristic of soot) are not observed. The TEM image of soot (Fig. 1b) features fine agglomerates, being the spherical particles in low proportion. For this carbon material, small fullerene-like particles with a deformed onion structure are observed. These small primary particles (in the size of 10–20 nm) coagulate to build chain-like agglomerates. The surface is dominated by irregularities [6,27]. The TEM image of Printex-U (Fig. 1c) reveals the presence of spherical particles, which seems to be larger than those of the diesel soot (mean diameter of 25–30 nm).

Fig. 2 shows the DRIFTS spectra of the three carbon materials. The most prominent absorption bands are observed

in the range  $1500\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$  (a) and in the range  $1100\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$  (b). These two bands correspond to  $\text{C}=\text{O}$  ( $1665\text{--}1720\text{ cm}^{-1}$ ) and  $\text{C}-\text{O}$  ( $1120\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) stretching of carboxylic acids [5,28–30]. The intensity of these bands is notably higher for A3 indicating the presence of a higher amount of surface complexes, as also was inferred from the elemental analysis data (Table 1). For Printex-U the intensity of  $\text{C}=\text{O}$  band (a) is very low due to the darkness of this carbon. The bands in the range  $2300\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$  (c), characteristic of  $\text{CO}_2$  from the background (only KBr), are also observed for all carbons. The A3 shows two additional bands: (i) the band at  $2909\text{ cm}^{-1}$  (d), characteristic of the  $\text{C}-\text{H}$  vibrations of saturated hydrocarbons, indicates the presence of  $\text{sp}^3$  hybridised carbon which agrees with the less graphitic structure observed by TEM (see Fig. 1a) and (ii) the band at  $1000\text{ cm}^{-1}$  (e) corresponding to  $\text{C}-\text{H}$  stretch vibration in  $\text{C}=\text{C}$  bonds [5,6,30].

Fig. 3 shows the TG profiles obtained in synthetic air for the three carbons. In order to deeply examine the differences in reactivity, the original data were normalised and, also two parameters were calculated: (i) the extrapolated onset temperature (EOT), calculated as it is indicated in Fig. 3 and (ii)  $T_{50\%}$ , the temperature at which the 50% of carbon was converted.

A qualitative description of TG profiles reveals significant differences. At temperature lower than  $500^\circ\text{C}$ , the soot presents the highest reactivity followed by A3 and Printex-U. The soot behaviour could be justified by the presence of adsorbed hydrocarbons compounds, known as soluble organic

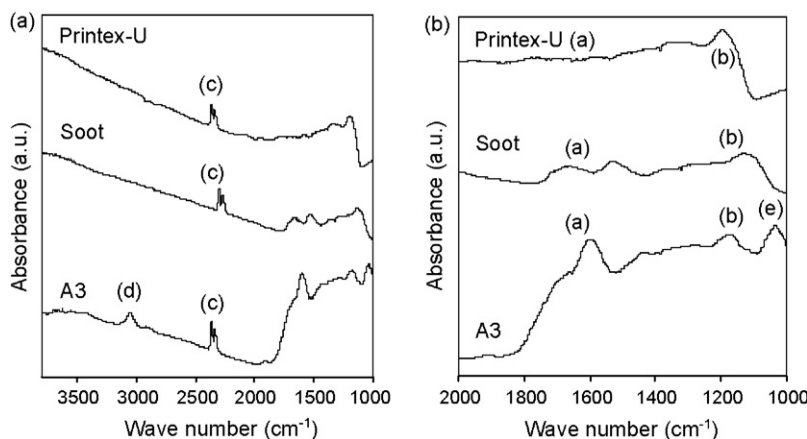


Fig. 2. DRIFTS spectra of the three carbon materials: (a)  $3800\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$  and (b)  $2000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ .

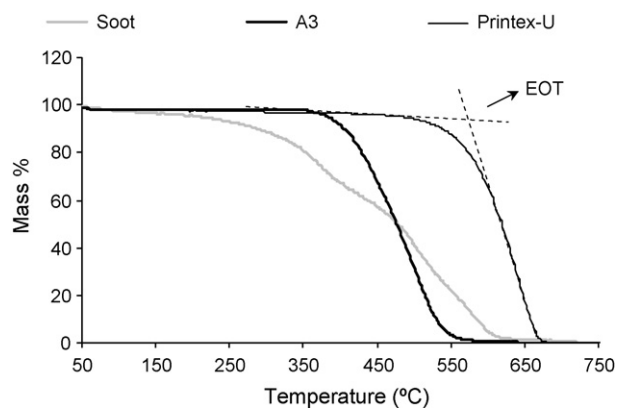


Fig. 3. TG profiles in synthetic air.

Table 3

EOT and  $T_{50\%}$  data for soot and soot<sub>SOF free</sub>

	$T_{50\%}$ (°C)	EOT (°C)
Soot	480	305
Soot <sub>SOF free</sub>	525	400

TG experiment, soot sample present a higher EOT and  $T_{50\%}$  value as it is shown in Table 3 (data extracted from Figs. 4 and 6).

The information of Tables 1 and 2 allows understand these results. It is well known that the reactivity of solids is affected by particle size, being small particles more reactive [40]. Ash composition probably does not have a significant effect because both A3 and soot present metal oxides with similar catalytic properties for carbon oxidation reactions.

### 3.2. Catalytic activity

Previous results [20,21] reveal that  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  is the most effective catalyst for the simultaneous removal of  $\text{NO}_x$  and soot using A3 as model soot. In the context of this paper, it is interesting to analyze the effectiveness of this catalyst with Printex-U and soot.

Thus, the reactivity of carbon materials to synthetic air and to  $\text{NO}_x$ , using  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  as catalyst and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  as reference, was determined using the TG system. For that, the carbon materials were submitted to an in-situ heat treatment ( $\text{N}_2$ , 500 °C, 1 h) prior to the reactivity experiment. The results are shown in Fig. 5 (TG profiles) and Fig. 6, in which EOT and  $T_{50\%}$  data, calculated as described above, are compared.

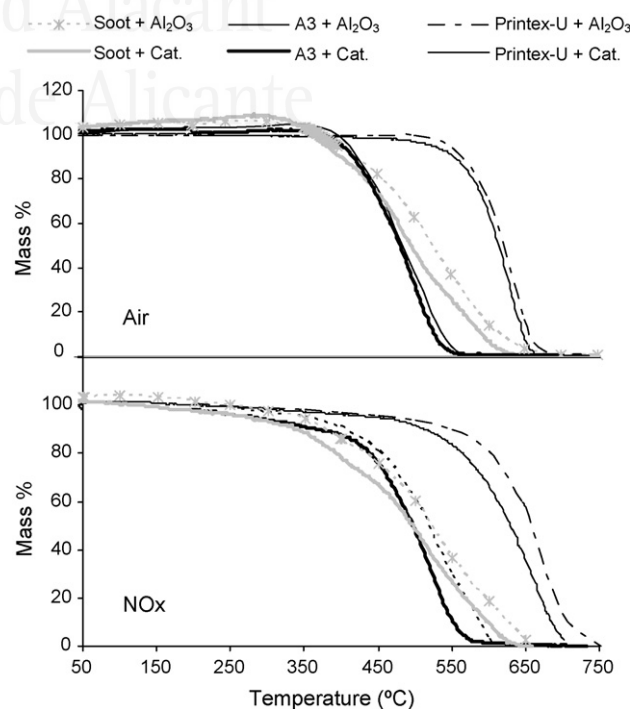


Fig. 5. TG profiles: effect of  $\text{KCu2/Al}_2\text{O}_3$  catalyst in the carbon materials reactivity in air and  $\text{NO}_x$  atmosphere. All the samples were pre-treated in  $\text{N}_2$  at 500 °C for 1 h.

fraction (SOF), because its high reactivity shifts the oxidation profile to significantly lower temperature [5,29,31,32]. However, at temperature higher than 500 °C, the reactivity of soot is just between that of A3 and Printex-U. Thus, the initial mass decrease in soot corresponds to two processes: volatilization of SOF and soot oxidation. In relation to this fact, the decrease of the mass loss rate observed at around 400 °C is noticeable. This is probably related to the end of the volatilization process [33].

In general, it is observed that both EOT and  $T_{50\%}$  seems to be related to the properties of the carbon materials such as elemental analysis, ash content and microstructure. To show clearly this relationship, in Fig. 4 EOT and  $T_{50\%}$  are compared with hydrogen, oxygen, and ash content of the carbon material. Both parameters are much lower for A3 and soot than that for Printex-U, which presents the lowest hydrogen, oxygen, and ash content. The hydrogen and oxygen content are related to the presence of surface complexes that increase the carbon reactivity [5,6,33,34]. On the other hand, ashes (composed by different metal oxides) are able to catalyze the carbon oxidation reaction affecting also the carbon reactivity [35–39]. However, the relationship is not followed by A3 and soot. This indicates that other factors influence the carbon reactivity. First, as was mentioned above, the presence of SOF increases the soot reactivity at temperature lower than 500 °C, thus, EOT and  $T_{50\%}$  were affected. In fact, it has been proved that, after removing the SOF during the pre-treatment in  $\text{N}_2$  at 500 °C prior to the

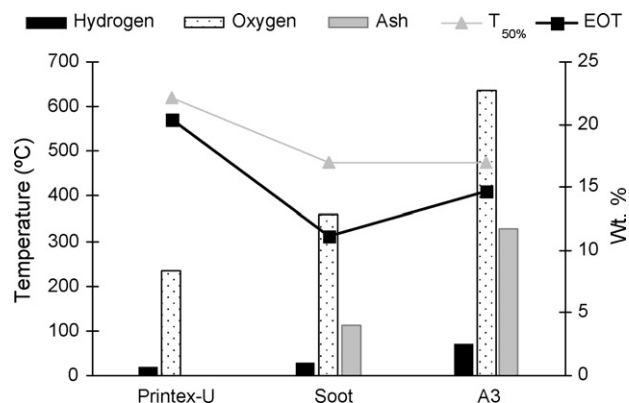


Fig. 4. EOT,  $T_{50\%}$  in synthetic air vs. hydrogen, oxygen and ash content of carbon materials.

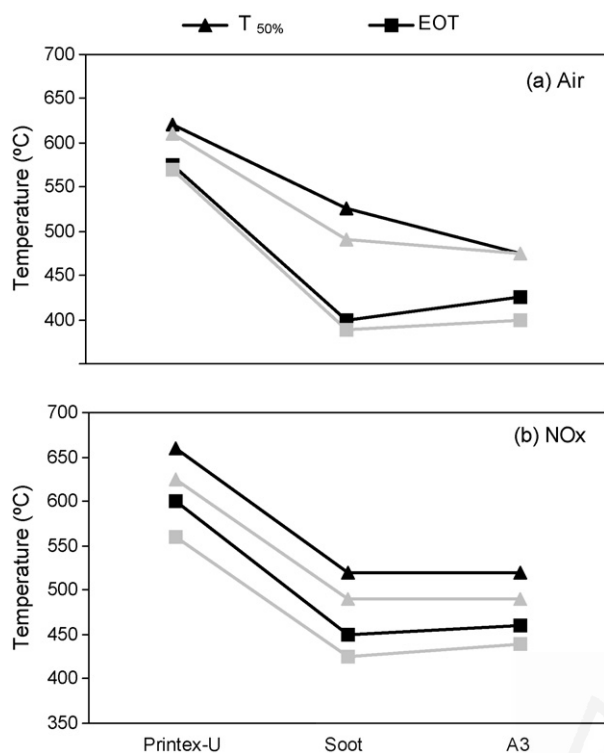


Fig. 6. Effect of  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst in EOT and  $T_{50\%}$ . The black and grey colours for line and symbol were used for the carbon samples and for the carbon samples + catalyst, respectively. All the samples were pre-treated in  $\text{N}_2$  at  $500^\circ\text{C}$  for 1 h.

In synthetic air, the catalyst does not noticeably affect the reactivity of carbon materials. Thus, the reactivity sequence is identical to that observed in the absence of a catalyst ( $\text{A3} > \text{soot} > \text{Printex-U}$ ) and the EOT is only slightly decreased. For soot, the delay in the EOT and also the absence of the initial loss of mass is related with the removal of the adsorbed SOF during the pre-treatment in  $\text{N}_2$ . In fact, at temperature lower than  $300^\circ\text{C}$ , this carbon due to the regeneration of surface oxygen complexes features a slight mass increase by oxygen chemisorption. This behaviour is characteristic for coal combustion [33].

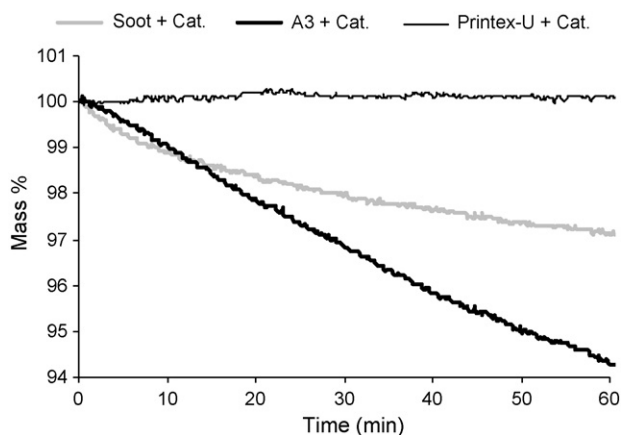


Fig. 7. TG profiles at  $350^\circ\text{C}$  in  $\text{NO}_x$  atmosphere in the presence of  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

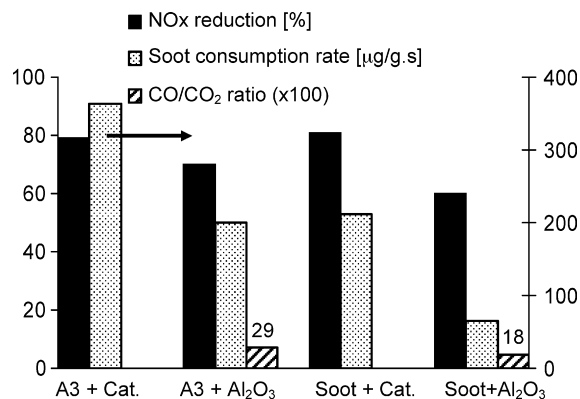


Fig. 8. Catalytic activity at  $450^\circ\text{C}$  for A3 and soot.

In  $\text{NO}_x$  atmosphere, the reactivity sequence does not change but, in the presence of the catalyst, it is observed a decrease in the EOT and  $T_{50\%}$  value for all carbon materials. This indicates that the  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst is more effective in the presence of  $\text{NO}_x$ . The oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  on catalyst allows the formation of reactive surfaces oxygen complexes by  $\text{NO}_2$ –soot reaction able to produce CO and  $\text{CO}_2$  at lower temperatures [5,34]. Note that the worsening observed in EOT and  $T_{50\%}$  in  $\text{NO}_x$  atmosphere is due to the lower oxygen content (5%  $\text{O}_2$  and 600 ppm of NO versus 21%  $\text{O}_2$  in air atmosphere). The less pronounced catalytic effect observed in TG experiments is due to the high flow/mass ratio ( $10 \text{ ml mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ ) applied in the experimental conditions. In fact, even though a loose contact was used, a high activity toward soot and  $\text{NO}_x$  was observed (see below) using the  $\text{NO}_x$ -reduction experimental set-up, described in the experimental section, where flow/mass ratio of  $0.26 \text{ ml mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$  was employed.

Fig. 7 shows the TG profile in  $\text{NO}_x$  atmosphere during isothermal reaction at  $350^\circ\text{C}$  (temperature in the range of interest for diesel exhaust) using  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst. As expected, A3 features the largest soot consumption followed by soot and Printex-U, which is not consumed at this temperature (see Fig. 3). Thus, A3 and Printex-U can be regarded as model carbons representing upper and lower limits of the diesel soot reactivity.

Finally, in Fig. 8, the performance of A3 and soot, the most similar carbon materials in  $\text{NO}_x$  atmosphere, during isothermal reaction at  $450^\circ\text{C}$  were compared in terms of  $\text{NO}_x$  reduction soot consumption rate and  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ratio. The reaction was carried out in the  $\text{NO}_x$ -reduction experimental set-up (described in Section 2) with and without catalyst. The carbon materials show different performances towards both soot oxidation and  $\text{NO}_x$  reduction. The catalyst increases the  $\text{NO}_x$  reduction, the soot consumption rate and also, the selectivity toward  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  (the main reaction products) for these two carbon samples. Thus, in the presence of catalyst, the  $\text{NO}_x$  reduction is similar for A3 and soot but A3 shows a higher soot consumption rate (due to the highest reactivity of this carbon material) and a higher  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ratio than soot.

These results confirm that A3 and Printex-U can be used as model soot for laboratory studies of  $\text{NO}_x$ -soot reaction, although due to the highest carbon reactivity, the soot



conversion rate is higher than the corresponding to real diesel soot.

#### 4. Conclusions

The carbon materials properties including microstructure, elemental analysis, ash content and ash composition, determine its reactivity toward oxidation with synthetic air and  $\text{NO}_x$ . The reactivity of carbon materials is higher in  $\text{NO}_x$  atmosphere than that in synthetic air (21%  $\text{O}_2$ ) even though the lower content of reactive gases (600 ppm NO and 5%  $\text{O}_2$ ).

The use of the  $\text{KCu}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst increases the  $\text{NO}_x$  reduction, the soot consumption rate, and the selectivity towards  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  (main reaction products). The oxidation of NO to  $\text{NO}_2$  on catalyst, in the presence of oxygen, allows that the reaction  $\text{NO}_x$ -soot take place at lower temperature.

A3 can be used as model soot for laboratory experiments, although due to the highest carbon reactivity, the soot conversion rate is higher than the corresponding rate of real diesel soot. A3 and Printex-U can be accepted as model substances representing upper and lower limits of diesel soot reactivity.

#### Acknowledgements

The authors thank the financial support to Spanish Government (MEC-CTQ2005-01358); N. N. thanks her Thesis Grant to University of Alicante (International Cooperation Office and Bancaja); and B. van der Linden and H. Jansma both from TU Delft for their technical support.

#### References

- [1] [www.epa.gov](http://www.epa.gov).
- [2] [www.dieselnet.com](http://www.dieselnet.com).
- [3] Diesel Exhaust Emissions Control, Developments in Regulation and Catalytic Systems, SP-1581, SAE International, Society of Automotive Engineers, USA, 2001.
- [4] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 35.
- [5] A. Setiabudi, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B: Environ.* 50 (2004) 185.
- [6] J.O. Müller, D.S. Su, R.E. Jentoft, J. Kröhnert, F.C. Jentoft, R. Schlögl, *Catal. Today* 102 (2005) 259.
- [7] W. Weisweiler, *Chem. Eng. Technol.* 72 (2000) 441.
- [8] W. Weisweiler, F. Buchholz, S. Schmitzer, C. Walz, *Colloq. Veh. Engine Tech. (Aachen)* 2 (2000) 981.
- [9] Y. Teraoka, K. Nakano, S. Kagawa, W.F. Shangguan, *Appl. Catal. B: Environ.* 5 (1995) L181.
- [10] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 8 (1996) 217.
- [11] Y. Teraoka, K. Nakano, W.F. Shangguan, S. Kagawa, *Catal. Today* 27 (1996) 107.
- [12] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 12 (1997) 237.
- [13] W.F. Shangguan, Y. Teraoka, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 16 (1998) 149.
- [14] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, *Appl. Catal. B: Environ.* 34 (2001) 73.
- [15] W. Weisweiler, K. Hizbullah, S. Kureti, *Chem. Eng. Technol.* 25 (2002) 140.
- [16] S. Kureti, W. Weisweiler, K. Hizbullah, *Appl. Catal. B: Environ.* 43 (2003) 281.
- [17] K. Hizbullah, S. Kureti, W. Weisweiler, *Catal. Today* 93 (2004) 839.
- [18] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, T. Meng, X. Bao, *Catal. Today* 119 (2007) 267.
- [19] N. Nejar, J.M. García-Cortés, C. Salinas-Martínez de Lecea, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Commun.* 6 (2005) 263.
- [20] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. B* 70 (2007) 261.
- [21] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Top. Catal.* 2007, doi:10.1007/S 11244-007-0191-1.
- [22] N. Nejar, M.J. Illán-Gómez, *Catal. Today* 119 (2007) 262.
- [23] J.P.A. Neeft, T.A. Nijhuis, E. Smakman, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Fuel* 76 (1997) 1129.
- [24] S. Xiao, K. Ma, X. Tang, H. Shaw, R. Pfeffer, J.G. Stevens, *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 107.
- [25] A.P. Carlucci, A. Ficarella, D. Laforgia, *Appl. Therm. Eng.* 26 (2006) 2279.
- [26] A.D.H. Clague, J.B. Donet, T.K. Wang, J.C.M. Peng, *Carbon* 37 (1999) 1553.
- [27] B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, P. Pilot, *Carbon* 39 (2001) 2247.
- [28] G. Mul, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 37 (1999) 401.
- [29] S. Collura, N. Chaoui, B. Azambre, G. Finqueneisel, O. Heintz, A. Krzton, A. Koch, J.V. Weber, *Carbon* 43 (2005) 605.
- [30] G. Mul, J.P.A. Neeft, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, *Carbon* 36 (1998) 1269.
- [31] A.F. Ahlström, C.U.I. Odenbrand, *Carbon* 27 (1989) 475.
- [32] S. Müller, P. Burg, J. Starck, D. Cagniant, P. Magri, R. Gruber, J.M. Trichard, *Catal. Today* 119 (2007) 291.
- [33] K.E. Benfell, B.B. Beamish, K.A. Roders, *Thermochim. Acta* 286 (1996) 67.
- [34] A. Messerer, R. Niessner, U. Pöschl, *Carbon* 44 (2006) 307.
- [35] H. Yamashita, H. Yamada, A. Tomita, *Appl. Catal.* 78 (1991) L1.
- [36] L.K. Chan, A.F. Sarofim, J.M. Beer, *Combust. Flam.* 53 (1983) 37.
- [37] M.J. Illán-Gómez, A. Linares-Solano, L.R. Radovic, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Energy Fuels* 10 (1996) 158.
- [38] M.J. Illán-Gómez, E. Raymundo-Piñero, A. García-García, A. Linares-Solano, C. Salinas-Martínez de Lecea, *Appl. Catal. B* 20 (1999) 267.
- [39] M.J. Illán-Gómez, S. Brandán, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Linares-Solano, *Fuel* 80 (2001) 2001.
- [40] R.J. Wijngeraden, A. Kronnberg, K.R. Westerterp, *Industrial Catalysis*, Wiley, VHC, 1998.



# Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que durante estos años de trabajo, de una manera u otra, han hecho posible la realización de esta tesis.

Especialmente quisiera mostrar mi gratitud a mi querida directora: la Dra. María José Illán Gómez por su tiempo, su disposición a discutir los resultados, a aclarar mis dudas y, sobre todo, por su paciencia y dedicación a la corrección de mi Tesis. Le agradezco también, por su respaldo constante, el efecto y la confianza depositada en mí durante estos años animándome a seguir hasta el final.

Mi profundo agradecimiento a Dr. Ángel Linares al igual que a Dra. Concha Salinas por brindarme la oportunidad a incorporarme al grupo MCMA, por su colaboración, su amistad y apoyo continuo. Sin olvidar a mi amigo, el profesor Dr. Arbi Soussi, que agradezco un montón su ayuda y su recomendación para realizar mis estudios de Doctorado en la Universidad de Alicante.

También deseo dar las gracias a mis amigos holandeses, agradezco al Prof. Michael Makkee por integrarme en su grupo de investigación durante tres meses y por su siempre interés en el avance de mi trabajo.

A mis queridos B. van der Linden y H. Jansma por su ayuda y disposición para el magnífico soporte técnico. A mi hermanita Holandesa Dra. Karen de Lathouder.

A todos mis queridos compañeros de NOx: Agus, Jordi, Naufal, German, también Jaime, Isidro...gracias por vuestra ayuda y experiencia profesional. A mis compañeros de sala de becarios: mis queridos paisanos Nadia y Idriss, mis vecinos Jero, Juan Carlos, Juan Antonio...mi querido colombiano Franz...Mis queridas Sonia y Sonia, Noelia, Lived, Dori, Mari Carmen, Diego, Loli, M<sup>a</sup> Angeles..y los de Racó pequeño sin olvidar los del curso de Baile (Ester, mi hermanita brasileña Rachel y Anita) quiero agradecerles los buenos momentos que he pasado en vuestra compañía. Las bromas y las risas han hecho que nuestro entorno de trabajo diario sea más agradable. A mis compañeros de San Carlos Forever, Alemanes, Franceses, Polacos, Italianos, Checos...

A Timo su cariño y amor infinito, y sobre todo su comprensión durante los años que le dediqué a este trabajo de Tesis.

Agradezco a mis padres de todo corazón por su cariño y comprensión y por apoyarme en todas las decisiones que he tomado a lo largo de mi vida.

Quisiera expresar mi agradecimiento:

Al Ministerio de Asuntos Exteriores y Cooperación Internacional por haberme otorgado la beca MAE a fin de realizar mi Tesis Doctoral en España.

A la Fundación Bancaja por la beca para el fomento del codesarrollo y al departamento de Química Inorgánica por el soporte económico para la realización de la Tesis Doctoral.